Ueber das

Diphenylmethanchlorphosphin

und

einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Paul Güsewell

aus Langenweddingen (Prov. Sachsen).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0025

Einleitung.

Die Homologen des Benzols, wie das Toluol oder die drei isomeren Xylole, zeigen die Eigenschaft, dass sie durch Oxydation leicht in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt werden können, indem dabei die im Benzolkern enthaltenen Seitenketten in Carboxylgruppen verwandelt werden. Aus den oben angeführten Verbindungen entstehen auf diese Weise im ersteren Falle die Benzoësäure, im anderen Falle die drei isomeren Phtalsäuren. Diese Eigenschaft, durch Oxydation in Carbonsäuren überzugehen, kommt nicht nur den Kohlenwasserstoffen selbst, sondern auch vielen ihrer Derivate zu. So wurde von A. Michaelis und Paneck[1] nachgewiesen, dass durch Oxydation der

p-Tolylphosphinsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\PO(OH)_2\end{matrix}$

vermittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung

die p-Benzophosphinsäure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix}$

erhalten wird. Die Oxydation wurde in der Art ausgeführt, dass 10 g der Tolylphosphinsäure in ca. 1 Liter Wasser gelöst wurden, darauf die Lösung mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, und sodann

[1] Ber. 14. 405.

auf 50° erwärmt wurde. Zu dieser Lösung wurde dann nach jedesmaliger Entfärbung die berechnete Menge gelösten Kaliumpermanganats in kleinen Portionen hinzugegeben; es war auf diese Weise die Oxydation der Tolylphosphinsäure zur Benzophosphinsäure in sechs bis acht Tagen vollendet. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd und dem Uebersättigen des Filtrats mit Essigsäure wurde zur Trockne verdampft und der aus essigsaurem Kali und zweifach saurem benzophosphinsaurem Kali bestehende Rückstand durch Alkohol getrennt, in welch' letzterem das zweifachsaure Salz unlöslich ist. Aus diesem wurde durch Lösen desselben in concentrirter Salzsäure und Verdunsten der Lösung die freie Säure in glänzenden, durchsichtigen Tafeln erhalten. Die Benzophosphinsäure ist nach der Angabe der Autoren eine sehr beständige Verbindung; man kann sie mit Wasser und Brom auf 130° erhitzen, ohne dass der Phosphorsäurerest abgespalten wird, während bei der Tolylphosphinsäure diese Abspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt erst über 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Benzoësäure und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix} = C_6H_5COOH + HPO_3.$$

Diese Abspaltung der Metaphosphorsäure, beim Erhitzen, ist eine charakteristische Eigenthümlichkeit aller Phosphinsäuren. Da andererseits der sich bildende Kohlenwasserstoff, bezw. ein entstehendes Derivat eines solchen, wie in diesem Falle die Benzoësäure, in der Regel leicht zu erkennen ist, so beruht auf dieser Reaction eine vorzügliche Methode, eine Phosphinsäure schnell und sicher zu identificiren. Von den Salzen der Benzophosphinsäure war am leichtesten das neutrale Silbersalz zu erhalten; es wird aus einer neutralen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber als ein weisser amorpher Niederschlag ausgefällt. Wie die zugehörige Tolylphosphin-

säure, so bildete auch die Benzophosphinsäure ein charakteristisches übersaures Kaliumsalz. Dasselbe wurde durch Erhitzen des sauren Kaliumsalzes mit Eisessig, oder durch Versetzen der wässrigen Lösung desselben mit verdünnter Salzsäure, erhalten; es ist aufzufassen als das saure Kaliumsalz, zu dem sich noch ein Molekül der Säure hinzuaddirt hat:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOK\\PO(OH)_2\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix}.$$

Es zeichnet sich dieses Salz namentlich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus; es wird aus einer Kaliumsalzlösung durch Benzophosphinsäure sofort ausgefällt.

Durch Einwirkung von drei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül der Säure wurde das Benzophosphinsäurechlorid erhalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix} + 3PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\POCl_2\end{matrix} + 3POCl_3.$$

Es ist eine farblose Krystallmasse, die bei 83° schmilzt und bei 315° völlig unzersetzt siedet. Gegen kaltes Wasser zeigte sie sich ziemlich beständig, dagegen wurde sie von heissem Wasser leicht zu Benzophosphinsäure und Salzsäure zersetzt. Mit wässrigem Ammoniak behandelt, lieferte das Chlorid ein weisses Pulver, das sich als ein Amid erwies.

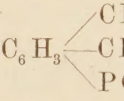
Auch Ester der Benzophosphinsäure konnten leicht erhalten werden; so der Benzophosphinsäuremethylester durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Säure. Er bildet eine dicke, nicht krystallisirende und nicht völlig unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Analog der eben beschriebenen Paraverbindung wurde von Berghegger[1] aus der Meta-Tolylphosphinsäure die Meta-Benzophosphinsäure erhalten. Sie unterscheidet sich von der Paraverbindung hauptsächlich

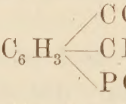
[1] Berghegger. Inaug.-Diss. Rostock 1894.

durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, der zwischen 245° und 246° liegt, und ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol.

Weller[1] erhielt durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Meta-Xylol zwei isomere Meta-Xylylphosphinsäuren, die α-m-Xylylphosphinsäure



und die β-m-Xylylphosphinsäure von der Stellung 1. 3. 5. Durch Oxydation resultirte aus der ersten Verbindung die α-m-Toluphosphinsäure



aus der anderen die β-m-Toluphosphinsäure; die erstere schmilzt bei 262°, die letztere bei 220°. Beim Erhitzen zerfallen sie beide in m-Toluylsäure

und Metaphosphorsäure. Das Chlorid der α-Säure ist eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die auch beim Abkühlen nicht erstarrt.

Die Para-Toluphosphinsäure, die ebenfalls von Weller[2] dargestellt wurde, ist eine aus farblosen Nadeln bestehende, leicht krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 278° liegt und die in Alkohol leicht, in Wasser dagegen schwer löslich ist. Das Chlorid ist fest und schmilzt bei 62°.

Auch die mit den eben besprochenen Xylylphosphinsäuren isomere Aethylbenzolphosphinsäure[3] wurde der Oxydation unterworfen. Es wurde hier zunächst der Versuch gemacht, die Seitenkette partiell zu oxydiren,

[1] Ber. 20. 1724.

[2] Ber. 21. 1496.

[3] Lewschinski, Inaug.-Diss. Rostock. 1893.

um so durch Austauschen von zwei Wasserstoffatomen gegen ein Sauerstoffatom zur Acetophenonphosphinsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_3\\PO(OH)_2,\end{matrix}$$

und von dieses durch Addition von zwei Wasserstoffatomen, zur Methylphenylkarbinolphosphinsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH).CH_3\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

zu gelangen.

Eine solche partielle Oxydation trat jedoch nicht ein, es wurde vielmehr in einem Theile der Aethylbenzolphosphinsäure die Seitenkette vollständig oxydirt, so dass sich daraus eine Benzophosphinsäure bildete, während ein anderer Theil der Säure nicht angegriffen wurde. Durch eine genügende Menge des Oxydationsmittels wurde hingegen die Aethylbenzolphosphinsäure glatt in die Benzophosphinsäure übergeführt, und zwar entstand hierbei die Para-Verbindung.

Rothe[1] stellte aus der Pseudocumylphosphinsäure die Xylophosphinsäure

$$C_6H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

und die Methylphtalophosphinsäure

$$C_6H_2\begin{matrix}(COOH)_2\\CH_3\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

dar, Hecker[2] aus der isomeren Mesitylphosphinsäure die β-Xylophosphinsäure und die Methylisophtalophosphinsäure. Diese ist eine vierbasische Säure und zerfällt beim Erhitzen in Uvitinsäure und m-Phosphorsäure, jene ist eine dreibasische Säure und spaltet sich beim Ueberhitzen in Mesitylensäure und Metaphosphorsäure.

---

[1] Rothe, Inaug.-Diss. Rost. 1892.

[2] Hecker, Inaug.-Diss. Rost. 1893.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte die Cumylphosphinsäure bei der Oxydation. O. Meyer[1] erhielt aus derselben die Oxysopropylphenylphosphinsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C_3H_6OH \\ PO(OH)_2 \end{matrix}.$$

Es erklärte sich dies daraus, dass in dem Cumol in der Seitenkette das Isopropylradikal enthalten ist und dass der Wasserstoff der, in diesem Radikale enthaltenen, tertiären Gruppe $\equiv CH$, zu Hydroxyl oxydirbar ist. Die oben genannte Säure stellt, im Gegensatz zu den anderen bisher erhaltenen Phosphinsäuren, einen dickflüssigen, hellgelben Syrup dar, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Eine vollständige Oxydation der Isopropylgruppe zur Carboxylgruppe konnte nicht erreicht werden.

Es möge ferner noch angeführt werden, dass bei einem Oxydationsversuch der Dibenzylphosphinsäure[2] eine Spaltung in Benzoësäure und Benzophosphinsäure beobachtet wurde.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, waren bisher, mit Ausnahme der Oxyisopropylphenylphosphinsäure, durch Oxydation immer nur Carbonphosphinsäuren entstanden. Es schien mir nun nicht uninteressant, eine Ketophosphinsäure darzustellen und deren Verhalten zu studiren. Versuche, solche Verbindungen darzustellen, waren schon früher ausgeführt worden. Schon weiter oben wurde erörtert, dass man durch partielle Oxydation der Aethylbenzolphosphinsäure zur Acetophenonphosphinsäure zu gelangen hoffte, welche Hoffnung sich jedoch, wie wir gesehen haben, als trügerisch erwies. Ferner hatte Schneider es versucht, in den einfachsten Repräsentanten der aromatischen Ketone, in das Benzophenon, den Chlorphosphinrest durch Erhitzen des Benzophenons mit Phosphorchorür bei Gegenwart von

[1] O. Meyer, Inaug.-Diss. Rost. 1893.
[2] Ciani, Inaug.-Diss. Rost. 1894.

Aluminiumchlorid einzuführen. Es hatte indessen keine Einwirkung der Reagentien auf einander stattgefunden. Desgleichen führte ein Versuch von Kuntze, in einen Ester, und zwar in den Benzoësäureäthylester, den Chlorphosphinrest nach derselben Methode einzuführen, zu keinem Ergebniss. Es scheint also das Phosphorchlorür auf Verbindungen, in denen die Carbonylgruppe CO mit Kohlenwasserstoffradicalen vereinigt ist, nicht einzuwirken.

Waren also auf diesem directen Wege die Ketophosphinsäuren nicht zu erhalten, so war damit noch nicht bewiesen, dass dieselben überhaupt nicht existenzfähig, bezw. nicht darstellbar wären; es war ja noch die Möglichkeit vorhanden, dieselben auf indirectem Wege zu gewinnen.

So lag grosse Wahrscheinlichkeit vor, dass die oben erwähnte Benzophenonphosphinsäure bei der Oxydation der Diphenylmethanphosphinsäure sich bilden müsse, wie ja auch analog das Benzophenon direct aus dem Diphenylmethan durch Oxydation darstellbar ist.

Da eine Beantwortung dieser Frage erwünscht erschien, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis zunächst die Darstellung des zur Gewinnung der Diphenylmethanphosphinsäure nöthigen Diphenylmethanchlorphosphins, unterwarf diese Verbindung, sowie seine Derivate, einem eingehenden Studium und wurde dann im weiteren Verlauf der Arbeit in der That zu der gesuchten Benzophenonphosphinsäure geführt. Die erhaltenen Resultate sind in dem nachfolgenden Theile niedergelegt.

Experimenteller Theil.

Nach den bei der Darstellung andererer Chlorphosphine gemachten Erfahrungen war das Diphenylmethanchlorphosphin voraussichtlich am besten durch Einwirken von Phosphorchlorür auf Diphenylmethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, nach der Friedel-Crafts'schen Reaction zu erhalten. Das hierzu nöthige Diphenylmethan stellte ich selbst dar. Bei der Gewinnung desselben konnten nur zwei Methoden, die von Zincke, nach der man es aus Benzylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Zinkstaub erhält, und die von Crafts, bei welcher an Stelle des Zinkstaubs Aluminiumchlorid verwendet wird, in Betracht kommen. Die letztere Methode wurde nach angestellten vergleichenden Versuchen als die vortheilhaftere befunden.

Es wurden 100 g käufliches Benzylchlorid mit 500 g Benzol in einem geräumigen Kolben zusammengebracht und allmählich in kleinen Portionen Aluminiumchlorid hinzugethan. Wendet man letzteres in reiner pulvriger Form an, so ist die Einwirkung eine momentane und sehr heftige, während bei der Verwendung des käuflichen Productes die Reaction erst durch schwaches Erwärmen eingeleitet werden muss, bezw. erst nach längerem, ca. $^1/_2$stündigem Stehen von selbst eintritt.

In beiden Fällen ist jedoch der weitere Verlauf der

Reaction ein sehr gleichmässiger, so dass es meist nicht nöthig war, dieselbe durch Kühlung — das Benzol erwärmt sich während der Reaction zum Sieden — zu mässigen. Mit dem Eintragen des Aluminiumchlorids wurde so lange fortgefahren, bis keine Einwirkung der neu hinzugegebenen Portionen mehr zu beobachten war. Zur Vollendung der Reaction wurde darauf der Kolbeninhalt zehn Minuten im Sieden erhalten und dann zwölf Stunden sich selbst überlassen. Es hatte sich nach dieser Zeit am Boden des Gefässes eine schwarze theerige Masse abgeschieden, die die Hauptmenge des Aluminiumchlorids enthielt. Von dieser wurde die überstehende klare Lösung, die durch gelöstes Aluminiumchlorid rothbraun gefärbt war, abgegossen und das Aluminiumchlorid daraus durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, wobei die Farbe der Flüssigkeit in eine goldgelbe überging. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Benzols wurde die restirende Flüssigkeit ca. 12 Stunden über Kaliumcarbonat getrocknet, welches Verfahren sich als nothwendig herausstellte, da die beim Ausschütteln mit Wasser aufgenommene Feuchtigkeit beim nachherigen Fractioniren ein starkes Stossen verursachte. Nach dreimaliger fractionirter Destillation wurde aus obiger Lösung das Diphenylmethan vollkommen rein erhalten.

Die Ausbeute von 100 g angewandtem Benzylchlorid schwankte zwischen 60 und 70 g, d. h. 50—55 % der theoretisch möglichen Menge.

Die Umsetzung des Phosphorchlorürs mit dem Diphenylmethan geht nach der Gleichung vor sich:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + PCl_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_4PCl_2 + HCl.$$

Theoretisch müssten zu dieser Umsetzung also die molekularen Mengen der angewandten Substanzen genügen, d. h. es müssten auf 137 g Phosphorchlorür 168 g Diphenylmethan gebraucht werden. Bei der Ausführung der Reaction zeigte sich jedoch, dass die berechnete Menge Phosphorchlorür bei weitem nicht ausreichte, um einigermassen

befriedigende Ausbeuten zu bekommen. Um letzteres zu erreichen, mussten vielmehr nahezu zwei Moleküle Phosphorchlorür auf ein Molekül Diphenylmethan verwandt werden; gleichzeitig musste aus demselben Grunde die Menge des zur Verwendung gelangenden Aluminiumchlorids ungefähr auf die Hälfte der sonst im allgemeinen üblichen Quantität herabgesetzt werden. Bei der Ausführung der einzelnen Synthesen hat sich mit der Zeit folgendes Verfahren als das die relativ besten Ergebnisse liefernde herausgestellt.

40 g Diphenylmethan werden mit 65 g (theoretische Menge = 34 g) Phosphorchlorür und 5 g Aluminiumchlorid in einem Rundkolben von entsprechender Grösse, unter möglichster Verhinderung des Zutritts der Luftfeuchtigkeit, zusammengebracht und darauf der Kolben mit einem Rückflusskühler, der oben zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorkalciumrohr versehen ist, in Verbindung gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt dabei, selbst bei längerem Stehen, keine Reaction ein, es findet sich also auch hier wieder die fast allgemein anwendbare Regel bewährt, dass mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt der Körper die Reactionsfähigkeit derselben abnimmt, denn es ging beim Toluol die entsprechende Reaction ohne Erwärmen äusserst heftig vor sich. Wurde das Phosphortrichlorid mit festem krystallisirten Diphenylmethan zusammengebracht, so trat eine ziemlich starke Temperaturerniedrigung, um etwa 15 °, ein. Um die Reaction einzuleiten, wurde daher der Kolben auf dem Sandbade erwärmt, wobei unter allmählicher Auflösung des Aluminiumchlorids und einer dadurch bedingten Gelbfärbung der anfangs farblosen Flüssigkeit, eine starke Salzsäuregasentwickelung eintrat. Das Erhitzen wurde zwei bis drei Tage lang fortgesetzt, es hatte dann nach dieser Zeit die Salzsäureentwickelung meist vollkommen aufgehört, ein Zeichen dafür, dass die Reaction beendet war; die zuerst leicht bewegliche Flüssigkeit hatte nun

eine dickere Consistenz und eine bräunliche Färbung angenommen. In den meisten Fällen trat beim Erkalten des Kolbeninhalts eine Scheidung desselben in zwei Schichten ein, von denen die obere hellgelb und klar war und das gebildete Chlorphosphin, ferner unverändertes Diphenylmethan und das überschüssige Phosphorchlorür enthielt, während die untere Schicht eine undurchsichtige schmierige Masse bildete, die ihrerseits das Aluminiumchlorid sowie auch einen Theil des Chlorphosphins, letzteres wahrscheinlich in Gestalt einer Doppelverbindung mit dem Aluminiumchlorid, enthielt. Oftmals wurde indessen diese Schichtenbildung nicht beobachtet; ganz gleich nun, ob eine solche eingetreten war oder nicht, wurde das Reactionsgemisch mit niedrig siedendem trocknen Petroläther ausgeschüttelt; dieser nahm das gebildete Chlorphosphin sowie das unveränderte Diphenylmethan und Phosphorchlorür auf, während das Aluminiumchlorid und die Doppelverbindung zunächst noch als dickflüssige Masse zurückblieben. Um aus dieser das noch mechanisch eingeschlossene Chlorphosphin vollständig zu entfernen, wurde das Ausschütteln mit Petroläther mehrere Male wiederholt, wobei der Rückstand immer zähflüssiger wurde, bis er zuletzt an den Wandungen des Gefässes haften blieb und beim Umkehren des letzteren nur langsam aus demselben heraussickerte. Die einzelnen Portionen der petrolätherischen Lösung, die durch Spuren von mitgerissenem Aluminiumchlorid milchig getrübt waren, wurden vereinigt und, damit die Luftfeuchtigkeit in beschränktem Masse hinzutreten konnte, in einem nur lose durch einen Stopfen verschlossenen Kolben zwölf Stunden stehen gelassen. Die Spuren der hinzutretenden Feuchtigkeit bewirkten, dass sich das Aluminiumchlorid absetzte und die Lösung nunmehr von diesem durch behutsames Abgiessen klar getrennt werden konnte. Die Absonderung des Aluminiumchlorids muss möglichst vollständig geschehen, da die Erfahrung zeigte, dass die Anwesenheit selbst

kleiner Mengen desselben die Zersetzung des Chlorphosphins bei der nachherigen Destillation sehr begünstigt, und dementsprechend die Ausbeute verringert wird. Der Petroläther wurde jetzt auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei auch bereits die grössere Menge des Phosphortrichlorids entwich. Um letzteres vollständig zu entfernen, wurde die Erwärmung noch bis 150° C. gesteigert, und, da wenig oberhalb dieser Temperatur schon eine theilweise Zersetzung der Flüssigkeit eintrat, diese von hier ab unter vermindertem Drucke und in einer Kohlensäureathmosphäre der fraktionirten Destillation unterworfen. Da bei dem niedrigen Drucke — es wurde bei 20 mm Quecksilberhöhe destillirt — die Flüssigkeit stark stösst, so wurde, zur Vermeidung des Stossens, die Kohlensäure nach der Methode von Anschütz durch eine Capillare dicht über dem Boden des Gefässes eingeführt. Bei 158° und 20 mm Druck destillirte eine nicht unerhebliche Menge von unverändertem Diphenylmethan über; von 100 g des angewandten Kohlenwasserstoffes wurden hier im Durchschnitt 45 g wieder zurückgewonnen. Von 160° ab wurden die Mengen des Destillates geringer, es bestand bis 180° vorwiegend aus Diphenylmethan, neben etwas Chlorphosphin. Von 200° ab vermehrte sich das Destillat wieder, die jetzt übergehenden Antheile bestanden hauptsächlich aus dem Chlorphosphin, dem jedoch noch etwas Diphenylmethan beigemengt war. Zwischen 210 bis 230° ging die Hauptmenge der noch im Kolben befindlichen Flüssigkeit über und es enthielt diese Fraction fast reines Chlorphosphin, wie dies durch Zersetzen des Destillates mit verdünnter Natronlauge leicht nachgewiesen werden konnte. Ueber 230° hinaus begann eine Zersetzung des Kolbeninhaltes, das übergehende Destillat färbte sich dabei schwach gelb, bei 245° war die Destillation beendigt. Die von 200—230° siedenden Antheile wurden zur Isolirung des Diphenylmethanchlorphosphins einer abermaligen fractionirten Destillation unterworfen, und wurde aus

diesen Antheilen die Verbindung als eine bei 221° siedende Flüssigkeit erhalten. Die bei den einzelnen Synthesen angewandten Mengen des Kohlenwasserstoffs betrugen in der Regel 40 bis 50 g. Bei Verwendung grösserer Quantitäten wurde fast immer eine verhältnissmässig geringere Ausbeute constatirt. Gewöhnlich schwankte diese zwischen 10% bis 15%, doch kamen auch Versuche vor, die nur 5 g Chlorphosphin auf 100 g angewandtes Diphenylmethan lieferten; die Ausbeuten blieben also erheblich hinter den beim Toluol, Xylol und Pseudocumol beobachteten zurück, gestalteten sich aber immerhin noch günstiger als beim Mesitylen. Die Gründe dieses geringen Ergebnisses sind mannigfacher Art; so geht ein grosser Theil des Diphenylmethanchlorphosphins mit dem Aluminiumchlorid eine Doppelverbindung ein, aus der das Chlorphosphin als solches nicht zu gewinnen ist, ferner geht ein erheblicher Theil beim Fractioniren durch Zersetzung verloren, während drittens ein grosser Procentsatz der angewandten Substanzen gar nicht auf einander einwirkt, sondern unverändert neben einander bestehen bleibt.

Das zu den Synthesen verwendete Aluminiumchlorid war zum grössten Theile selbst angefertigtes; ein Versuch mit dem gewöhnlichen käuflichen Chlorid führte zu keinem Resultate, dagegen war solches, wie es von chemischen Fabriken bezogen wurde, sofern es durch Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure über glühendes, metallisches Aluminium dargestellt war, sehr wohl zu gebrauchen und war dem selbstangefertigten insofern vorzuziehen, als es aus zusammengesinterten compacten Stückchen bestand und sich daher längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren liess.

Diphenylmethanchlorphosphin.

(Diphenylmethanphosphorchlorür.)

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4PCl_2.$$

Das reine Chlorphosphin stellt eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, die gegen Feuchtig-

keit, wie alle Chlorphosphine ziemlich empfindlich ist, an der Luft schwach raucht und einen stechenden Geruch besitzt. Unter einem Drucke von 20 mm Quecksilberhöhe siedet es bei 221 °, beim Abkühlen auf — 18 ° in einer Kältemischung aus Salz und Schnee konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Das spec. Gewicht des Chlorürs bei 17 ° wurde = 1,182 gefunden; bei längerem Stehen im Sonnenlichte nimmt das Chlorphosphin eine gelbliche Färbung an, indem es sich darin mit der Zeit unter Ausscheidung von Phosphor in geringem Masse zu zersetzen scheint. In trocknem Petroläther, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether ist die Verbindung leicht löslich, von Alkohol und Wasser dagegen wird sie, von ersterem ziemlich heftig, von letzterem langsamer, unter Wärmeentwickelung zu diphenylmethanphosphiniger Säure und Aethylchlorid bezw. Salzsäure zersetzt:

$$C_{13}H_{11}PCl_2 + 2C_2H_5OH = C_{13}H_{11}PO_2H_2 + 2C_2H_5Cl$$

$$C_{13}H_{11}PCl_2 + 2H_2O = C_{13}H_{11}PO_2H_2 + 2HCl.$$

Chlor und Brom werden von dem Chlorphosphin unter Erwärmung aufgenommen, und zwar werden im Ganzen 2 Mol. dieser Halogene addirt:

$$2C_{13}H_{11}PCl_2 + 2Cl_2 = 2.C_{13}H_{11}PCl_4.$$

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,4256 g Substanz gaben 0,4492 g AgCl.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PCl_2$	Gefunden:
Cl 26,39 %	26,13 %.

Diphenylmethantetrachlorphosphin.

(Diphenylmethanphosphortetrachlorid.)

$$C_{13}H_{11}PCl_4.$$

Man erhält diese Verbindung durch Ueberleiten von trocknem Chlorgas über das eben beschriebene Diphenylmethanchlorphosphin. Es findet dabei eine Absorption des Gases statt, indem der Phosphor dabei, analog wie bei der entsprechenden Reaction des Phosphorchlorürs,

aus dem dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand übergeht. Die Reaction geht unter starker Wärmeentwickelung vor sich, es muss daher, um den Spaltungen vorzubeugen, die leicht durch Ueberhitzen eintreten können und die die Ausbeute und die Reinheit des Productes beeinträchtigen würden, gut gekühlt werden; auch thut man aus eben demselben Grunde gut, nicht zu grosse Quantitäten des Chlorürs auf einmal anzuwenden.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 15 g des Chlorürs in einen starkwandigen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und unter Eiskühlung ein langsamer Strom gut getrockneten Chlorgases über das Chlorür geleitet. Nach wenigen Minuten schon begann die Flüssigkeit unter Bildung des Diphenylmethantetrachlorphosphins zu erstarren. Um das von dem Krystallbrei eingeschlossene unveränderte Chlorür ebenfalls der Wirkung des Chlors zugänglich zu machen, wurde die Masse mit einem Glasspatel öfters durchstochen und durchknetet. Nach etwa einer halben Stunde war die Reaction beendet, das Einleiten des Chlors wurde nun unterbrochen und das dem Tetrachlorid mechanisch anhaftende Chlor durch Einleiten von trockner Kohlensäure entfernt. Die ganze Operation musste, da das Tetrachlorid sehr leicht durch Feuchtigkeit zersetzt wird, unter möglichstem Abschluss der Luft vorgenommen werden.

Das Diphenylmethantetrachlorphosphin ist eine schwach gelbe, dem Phosphorpentachlorid ganz ähnlich sehende, Krystallmasse; wie dieses raucht es stark an der Luft und zieht aus derselben begierig Feuchtigkeit an, wobei es zu einem gelben Oele zerfliesst, indem es dabei in das Diphenylmethanoxychlorphosphin übergeht. Dieselbe Zersetzung wird auch direct durch wenig Wasser oder auch durch schweflige Säure bewirkt. Nach längerem Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen mit Wasser, erstarrt dies Oel zu einer krystallinischen Masse, zur Diphenylmethanphosphinsäure.

Die erwähnten Reactionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$C_{13}H_{11}PCl_4 + H_2O = C_{13}H_{11}POCl_2 + 2HCl$$
$$C_{13}H_{11}PCl_4 + SO_2 = C_{13}H_{11}POCl_2 + SOCl_2$$
$$C_{13}H_{11}POCl_2 + 2H_2O = C_{13}H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Der Schmelzpunkt des Tetrachlorids liegt bei etwa 80°. Wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung konnte eine Elementaranalyse nicht gut ausgeführt werden. An Stelle derselben wurde die Gewichtszunahme einer abgewogenen Menge des Chlorphosphins nach dem Einleiten des Chlors bestimmt: 3,2805 g Diphenylmethanchlorphosphin zeigten eine Gewichtszunahme von 0,8924 g, während sie theoretisch 0.8658 g hätte betragen müssen.

Diphenylmethanoxychlorphosphin.

(Diphenylmethanphosphoroxychlorid.)

$C_{13}H_{11}POCl_2$.

Wie schon oben angeführt worden ist, kann das Diphenylmethanoxychlorphosphin aus dem Diphenylmethantetrachlorphosphin durch Einwirkung von 1 Molekül Wasser oder durch Ueberleiten von schwefliger Säure über dasselbe erhalten werden; letztere Methode ist die bessere, da ja im ersteren Falle sich neben dem Oxychlorphosphin auch immer etwas Diphenylmethanphosphinsäure bilden wird.

Um die Reaction auszuführen, wurde über das Tetrachlorid, welches sich in einem kleinen Kölbchen befand, ein langsamer Strom schwefliger Säure geleitet, wie bei der Darstellung des Tetrachlorids, wieder mit der Vorsicht, dass eine Erwärmung durch Kühlen möglichst vermieden wurde. Das Tetrachlorid begann unter der Einwirkung der schwefligen Säure bald zu zerfliessen, und es bildete nun der Kolbeninhalt nach beendigter Reaction eine gelbe Flüssigkeit, bestehend aus einem Gemische von Diphenylmethanoxychlorphosphin mit Thionylchlorid. Aus diesem Gemische konnte die erstere Verbindung leicht durch

Fractioniren gewonnen werden, da sie einen bedeutend höheren Siedepunkt besass, als das Thionylchlorid. Nachdem bei der Ausführung der Fractionirung unter gewöhnlichem Drucke das Thionylchlorid bei 80° übergegangen war und oberhalb dieser Temperatur das Thermometer schnell stieg, wurde, um ein etwaiges Zersetzen zu vermeiden, das weitere Fractioniren im luftverdünnten Raume in einer Kohlensäureathmosphäre vorgenommen. Zwischen 240° bis 270° ging der bei weitem grösste Theil des Kolbeninhaltes als eine ölige gelbe Flüssigkeit über, die aller Wahrscheinlichkeit nach das Oxychlorphosphin enthalten musste. Nach weiterer zweimaliger fractionirter Destillation wurde aus diesen Antheilen die Verbindung vollkommen rein erhalten.

Das Diphenylmethanoxychlorphosphin ist, im Gegensatze zu den meisten andern bisher bekannten Oxychlorphosphinen, eine ölige Flüssigkeit, von schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Die Verbindung siedet bei 20 mm Druck bei 261° C und hat bei 17° C das spec. Gewicht 1,207. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich das Oxychlorid zuerst langsam, durch die dabei sich entwickelnde Wärme jedoch nach und nach energischer, zu Diphenylmethanphosphinsäure und Salzsäure, eine Umsetzung, die auch bei längerem Stehen an der Luft allmählich vor sich geht:

$$C_{13}H_{11}POCl_2 + 2H_2O = C_{13}H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Die Analyse der Verbindung ergab folgendes Resultat:

0,4813 g der Substanz lieferten 0,4818 g ClAg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}POCl_2$	
Cl = 24,91 %	24,78 %.

Diphenylmethanphosphinige Säure.

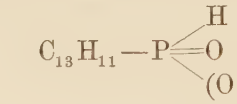
$C_{13}H_{11}PO_2H_2$.

Diese Säure wurde durch Zersetzen des Diphenylmethanchlorphosphins mit Wasser erhalten. Es werden

hierbei, indem auch hier wieder der Phosphor in den fünfwerthigen Zustand übergeht, je zwei Atome Sauerstoff und Wasserstoff unter Abspaltung von zwei Mol. Salzsäure aufgenommen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{11}PCl_2 + 2H_2O = C_{13}H_{11}PO(OH) + 2HCl.$$

Die Diphenylmethanphosphinige Säure entspricht, wie auch die anderen phosphinigen Säuren, der phosphorigen Säure und hat demgemäss die Constitution:



Da bei der Darstellung des reinen Chlorphosphins sich anfangs sehr kleine Ausbeuten ergaben, — es traten namentlich bei der fractionirten Destillation durch Zersetzung grosse Verluste ein, — so wurde zuerst versucht, die Säure aus dem unreinen Chloride, wie es sich nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorürs sowie der bis 150° C. siedenden Bestandtheile aus dem Reactionsproduct ergab, zu gewinnen, welche Methode sich bei der Darstellung der dibenzylphosphinigen Säure[1] sehr gut bewährt hatte.

Das auf diese Weise gewonnene Chlorphosphin wurde zur Darstellung der Säure mit einer ziemlich bedeutenden Menge Wasser versetzt, zu dieser Lösung Ammoniak hinzugefügt und nun auf dem Wasserbade erwärmt. Das in dem Gemische enthaltene Chlorphosphin wurde hierdurch in das Ammoniumsalz der phosphinigen Säure übergeführt, das vom Wasser aufgelöst wurde, während sich das Diphenylmethan, welches noch in dem unreinen Chlorphosphin enthalten war, als der specifisch leichtere und in der ammoniakalischen Flüssigkeit unlösliche Körper auf der Oberfläche ansammelte. Mittelst Scheide-

[1] Ciani, Inaug.-Dissert., Rost. 1894.

trichters konnten die beiden Schichten leicht von einander getrennt werden. Um die Spuren des in der ammoniakalischen Lösung suspendirten Kohlenwasserstoffs zu entfernen, wurde mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt; die Lösung wurde darauf durch Erwärmen von dem sich noch darin befindlichen Aether befreit und nach dem Erkalten nunmehr die Säure durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Es setzte sich die phosphinige Säure am Boden des Gefässes als eine honiggelbe, schmierige Masse ab, die selbst beim Abkühlen auf — 17 ° C., sowie auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrte. Auch ein Lösen der Säure in Alkohol, Aether und Chloroform, in der Erwartung, dass sich dieselbe hieraus am Ende krystallinisch abscheiden würde, war von wenig mehr Erfolg begleitet. Die aus der alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene Schmiere erstarrte allerdings nach etwa vierzehntägigem Stehen krystallinisch, doch liessen sich hieraus die Krystalle nicht isoliren, da sie bei der Berührung sofort wieder zerflossen; ausserdem zeigte sich die Säure, wie dies durch den Geruch wahrzunehmen war, ziemlich stark verestert. Es mussten also die Versuche, die Säure aus dem unreinen Chlorphosphin darzustellen, als erfolglos aufgegeben werden. Ungleich bessere Resultate wurden bei der Verwendung des reinen Chlorphosphins erhalten. Um aus diesem die Säure zu gewinnen, wurde dasselbe mit einer beträchtlichen Quantität Wasser übergossen, und das Ganze sich zunächst selbst überlassen. Die Einwirkung des Wassers ging allmählich vor sich und war etwa nach Verlauf einer halben Stunde so gut wie beendet; um dieselbe sicher ihrer ganzen Vollendung entgegenzuführen, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; die phosphinige Säure hatte sich nun als ein schweres Oel am Boden der Schale angesammelt. Beim Erkalten erstarrte dies Oel sofort zu einem festen Krystallkuchen; es wurde darauf die überstehende salzsäurehaltige Flüssigkeit ab-

gegossen, der Krystallbrei zerdrückt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser die anhaftende Salzsäure entfernt. Darauf wurde die Krystallmasse in heissem, verdünntem Alkohol gelöst, und diese Lösung der Krystallisation überlassen. Beim Verdunsten derselben, theilweise auch schon beim Erkalten, schied sich hieraus die Säure in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen ab. Die Verbindung ist sehr schwer vollständig verbrennbar. Zum Zwecke der Analyse mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferte sie stets einige Procente Kohlenstoff zu wenig; stimmende Analysenresultate konnten bei der Verbrennung nur dann erhalten werden, wenn die Substanz sorgfältig mit einem Gemisch von gepulvertem chromsauren Blei und Kaliumdichromat vermengt wurde.

I. 0,2461 g Substanz, mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,6485 g CO_2 und 0,1564 g H_2O.

II. 0,2031 g Substanz gaben 0,4995 g CO_2 und 0,1210 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{11}PO_2H_2$	I.	II.
C = 67,24 %	66,97 %	67,08
H = 6,47 %	6,58 %	6,62.

Die diphenylmethanphosphinige Säure ist eine einbasische, nicht sehr starke Säure, sie bildet nur eine Reihe von Salzen und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 84°; in Alkohol, Chloroform und Essigäther ist sie leicht löslich, schwerer in Aether sowie in heissem Wasser; in kaltem oder schwach säurehaltigem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. An der Luft ist sie sehr beständig, dagegen wird sie durch Oxydationsmittel leicht in die Diphenylmethanphosphinsäure übergeführt. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Natronlauge. Aus einer nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung der Säure wird durch überschüssige Natronlauge ein dicker weisser Niederschlag ausgefällt,

bestehend aus dem Natriumsalz der Säure. Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt hinaus, so zerfällt sie in die Diphenylmethanphosphinsäure und in das Diphenylmethanphosphin:

$$3C_{13}H_{11}PO_2H_2 = 2C_{13}H_{11}PO(OH)_2 + C_{13}H_{11}PH_2.$$

Salze der diphenylmethanphosphinigen Säure.

Diphenylmethanphosphinigsaures Kalium.

$C_{13}H_{11}PHOOK.$

Dieses Salz wurde auf die Weise erhalten, dass eine alkoholische Lösung der Säure mit Kalihydrat genau neutralisirt, diese Lösung auf dem Wasserbade ziemlich stark concentrirt und darauf über Schwefelsäure im Exsiccator der Krystallisation überlassen wurde. Nach mehrtägigem Stehen schied sich das Salz als eine weisse krystallinische Masse ab; die letztere wurde auf einer porösen Thonplatte von der anhaftenden Mutterlauge getrennt und darauf im evacuirten Exsiccator getrocknet.

Das Salz ist sehr hygroskopisch, es wird durch Feuchtigkeitsaufnahme an der Luft sofort klebrig; nach einiger Zeit zerfliesst es an derselben; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0,4036 g der Verbindung gaben 0,2831 g PtK_2Cl_6.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PHOOK$	
K 14,45 %	14,22 %.

Diphenylmethanphosphinigsaures Ammonium.

$C_{13}H_{11}PHOONH_4.$

Um dieses Salz darzustellen, wurde die Säure in wässrigem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen entfernt, die Lösung, die sich dabei

etwas getrübt hatte, filtrirt, und dann dieselbe im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Die Verbindung schied sich in kleinen, blättrigen Krystallen ab. Sie wurden auf der Thonplatte von der anhängenden Mutterlauge befreit, getrocknet und analysirt.

0,4681 g der Verbindung lieferten 0,4078 g $(NH_4)_2 PtCl_6$.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{11}PHOONH_4$		
NH_3	6,83 %	6,70 %.

Das Salz ist zum Unterschiede vom Kaliumsalz nicht hygroskopisch, in Wasser und Alkohol ist es, wie dieses, leicht löslich.

Diphenylmethanphosphinigsaures Baryum.

$(C_{13}H_{11}PHO_2)_2Ba + 3H_2O$.

Es wurde durch Versetzen einer Lösung der Diphenylmethanphosphinigen Säure mit Aetzbaryt im Ueberschuss gewonnen. Das Salz schied sich sofort als ein feines Krystallpulver ab; der Niederschlag wurde schnell abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das diphenylmethanphosphinigsaure Baryum krystallisirt mit drei Mol. Wasser; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in Alkohol sowie in heissem Wasser.

0,6414 g Substanz, zwei Stunden bei 110 ° und eine Stunde bei 150 % getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0515 g.

0,6414 g Substanz lieferten 0,2253 g SO_4Ba.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{13}H_{11}PHOO)_2Ba + 3aq.$		
H_2O	8,27 %	8,03 %
Ba	20,96 %	20,64 %.

Diphenylmethanphosphinigsaures Kupfer.

$(C_{13}H_{11}PHOO)_2Cu$.

Dieses Salz stellt ein hellblaues Krystallpulver dar, es wird sofort durch Zusatz von Kupfersulfat, das vorher anhaltend mit Kupfercarbonat gekocht war, aus einer verdünnten neutralen Auflösung der Säure in Ammoniak ausgefällt. In Wasser und Alkohol ist es fast unlöslich, in der Wärme ist es sehr leicht zersetzlich. Die Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,5054 g der Verbindung lieferten 0,0772 g CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{11}PHO_2)_2Cu$	
Cu = 12,03 %	12,19 %

Diphenylmethanphosphinigsaures Blei.

$(C_{13}H_{11}PHO_2)_2Pb$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine neutrale Lösung der Säure mit essigsaurem Blei versetzt; es entstand sofort ein weisser Niederschlag von diphenylmethanphosphinigsaurem Blei. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Bleisalz stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver dar, welches in kaltem sowohl, wie in heissem Wasser schwer löslich ist.

0,4671 g Substanz gaben 0,2165 g $PbSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{11}PHO_2)_2Pb$	
Pb 30,88 %	30,62 %

Diphenylmethanphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_{13}H_{11}PO_2H_2.C_6H_5-NH-NH_2$.

Setzt man zu einer nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung der Säure Phenylhydrazin, jedoch nicht im Ueberschusse, hinzu, so scheiden sich allmählich feine Krystall-

blättchen der obigen Verbindung aus. Anfangs sind dieselben rein weiss, sie bräunen sich jedoch an der Luft sehr schnell; um letzteres so viel als möglich zu vermeiden, ist es vortheilhaft, das Phenylhydrazin nicht im Ueberschuss anzuwenden.

0,1626 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,01369 g N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PO_2H_2.C_6H_5NHNH_2$	
N 8,23 %	8,37 %.

Die Verbindung bildet weisse, rasch gelbbraunwerdende, kleine Krystallblättchen, welche bei 171 ° schmelzen. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Wasser und in Alkohol. Aus der Lösung des letzteren konnte durch Verdunsten der Körper jedoch nicht wieder krystallinisch erhalten werden, da bei längerem Stehen bald Zersetzung eintrat. Fehling'sche Lösung wurde schon in der Kälte reducirt.

Diphenylmethanphosphinsäure.

$C_{13}H_{11}PO(OH)_2$.

Zur Darstellung dieser Säure waren zwei Wege vorgezeichnet; einmal konnte die phosphinige Säure als Ausgangspunkt dienen, und andrerseits konnte bei ihrer Gewinnung das Diphenylmethantetrachlorphosphin oder auch das Oxychlorphosphin in Betracht kommen, da ja, wie dies schon bei der Charakterisirung beider Verbindungen an betreffender Stelle erwähnt ist, das Endproduct der Zersetzung mit Wasser bei beiden die Diphenylmethanphosphinsäure ist. Die Darstellung der Säure wurde nach beiden Methoden vorgenommen; ich wende mich zunächst der ersteren zu.

Die diphenylmethanphosphinige Säure ist von der Phosphinsäure in ihrer empirischen Formel nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterschieden, es musste also mit grosser Wahrscheinlichkeit

die phosphinige Säure durch Oxydation in die Phosphinsäure überzuführen sein:

$$C_{13}H_{11}PHOOH + O = C_{13}H_{11}PO(OH)_2.$$

Zur Ausführung der Operation wurde die phosphinige Säure in einer Schale mit verdünnter Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt; die Säure schmolz zuerst in der Wärme zu einer öligen Flüssigkeit, die unter Gelbfärburg jedoch bald zu einem Krystallbrei erstarrte; auch die überstehende, salpetersaure Lösung färbte sich mit der Zeit gelb; dies Auftreten von gelben Producten war auf die gleichzeitige Bildung von Nitroverbindungen zurückzuführen. Nachdem das Einwirkungsproduct vollkommen erstarrt war, und hiermit die Ueberführung der phosphinigen Säure in die Phosphinsäure als vollendet betrachtet werden konnte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Krystallkuchen in heissem verdünnten Alkohol gelöst und diese Lösung der Krystallisation überlassen. Schon beim Erkalten schieden sich lange, büschelförmig zusammenstehende Krystallnadeln aus, die zunächst durch Spuren anhaftender Nitroverbindung noch schwach gelb gefärbt waren. Nach fernerem zweimaligen Umkrystallisiren resultirten fast farblose Krystalle; die letzten Spuren der Nitroverbindung waren jedoch auch jetzt noch nicht vollkommen entfernt, die Krystalle besassen immer noch einen Stich ins Gelbe.

Da die Oxydation mit Salpetersäure nicht immer glatt verlief — es handelte sich hierbei allerdings nur um vorläufige Versuche, und es würde wohl die Anwendung berechneter Mengen dieses Oxydationsmittels oder eines andern, z. B. Kaliumpermanganats, bessere Resultate ergeben haben — und da ferner durch das mehr oder minder starke Auftreten der Nitroverbindungen, wie auch durch das oftmalige Umkrystallisiren bedeutende Verluste entstanden, so war es zweckmässiger, zur Darstellung der Phosphinsäure vom Diphenylmethanoxychlorphosphin resp.

dem Tetrachlorphosphin auszugehen. Es wurde hierbei in folgender Weise verfahren:

Das Tetrachlorid wurde in einer Schale mit viel Wasser übergossen, wobei die Verbindung zunächst durch Einwirkung von 1 Molekül Wasser zu dem Oxychlorid zerfloss, welch letzteres dann durch Einwirkung von zwei weiteren Molekülen Wasser in die Phosphinsäure übergeführt wurde, die sich sofort als ein weisser Krystallkuchen am Boden absetzte:

$$C_{13}H_{11}PCl_4 + H_2O = C_{13}H_{11}POCl_2 + 2HCl.$$
$$C_{13}H_{11}POCl_2 + 2H_2O = C_{13}H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Die Reaction ging unter Erwärmung und starker Salzsäureentwickelung vor sich, zuerst fand die Einwirkung allmählich statt, nach und nach steigerte sie sich jedoch derartig, dass ein starkes Aufschäumen des Oxychlorides eintrat und das Wasser zu sieden anfing. Nachdem die Reaction beendet war, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft und zur vollständigen Entfernung der Salzsäure das Abdampfen mit Wasser öfters wiederholt. Die Phosphinsäure blieb so schon in ziemlich reinem Zustande als eine weisse zusammenhängende Krystallmasse zurück. Behufs vollständiger Reinigung wurde dieselbe noch einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,2188 g Substanz, mit gepulvertem chromsauren Blei und chromsaurem Kali gemischt und verbrannt, lieferten 0,5036 g CO_2 und 0,1051 g Wasser.

II. 0,4895 g Substanz lieferten 0,2166 g $P_2O_7Mg_2$.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PO(OH)_2$	Gefunden:
C 62,9 %	62,77 %
H 5,24 %	5,34 %
P 12,50 %	12,26 %.

Die Phosphinsäure bildet farblose lange Nadeln von lebhaftem Seideglanze; sie schmilzt bei 196° zu einer klaren Flüssigkeit; in kaltem Wasser ist sie schwer,

besser in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol löslich. In salzsäurehaltigem Wasser sowie in Benzol ist sie unlöslich. Die Diphenylmethanphosphinsäure ist eine schwache zweibasische Säure, sie bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale. Eine Bildung von übersauren Salzen, wie bei verschiedenen anderen Phosphinsäuren, konnte hier nicht beobachtet werden. Ueber ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zerfällt sie unter theilweiser Verkohlung in Diphenylmethan und Metaphosphorsäure. Die erstere Verbindung schied sich an den Wandungen des Reagensglases, in dem die Zersetzung vorgenommen wurde als Oel ab, das beim Abkühlen zu langen Krystallen erstarrte. Dieselben konnten an ihrem charakteristischen Geruche sowie an ihrem niedrigen Schmelzpunkt als mit dem fraglichen Kohlenwasserstoff identisch erkannt werden. Die Metaphosphorsäure wurde in dem wässrigen Auszuge des Rückstandes indirect nach ihrer Ueberführung durch Kochen in die Ortho-Phosphorsäure vermittelst der Molybdänreaction nachgewiesen:

$$C_6H_5CH_2.C_6H_4PO(OH)_2 = C_6H_5CH_2.C_6H_5 + PO_3H.$$

Salze der Diphenylmethanphosphinsäure.

Saures diphenylmethanphohphinsaures Kalium.

$C_{13}H_{11}PO_3HK.$

Dieses Salz wurde dargestellt, indem zu einer mit Kalilauge neutralisirten Lösung der Säure noch Säure im Ueberschuss hinzugesetzt wurde, und zwar so lange, bis sich dieselbe nicht mehr löste. Nach der Concentration der Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde sie im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Es schieden sich bald weisse verfilzte Nädelchen des Salzes ab, die sich jedoch schlecht weiter behandeln liessen. Sie ballten sich, als sie zwecks der Entfernung

der Mutterlauge auf eine Thonplatte gebracht wurden, durch Feuchtigkeitsannahme zusammen und wurden klebrig. Beim Trocknen im Exsiccator erhärtete die Masse wieder; dieselbe wurde nun schnell pulverisirt und danach analysirt.

0,3407 g Substanz gaben 0,2342 g K_2PtCl_6.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PO_3HK$	
K 13,63 %	13,94 %.

Saures diphenylmethanphosphinsaures Ammonium.

$C_{13}H_{11}PO_3H.NH_4$.

Diese Verbindung entsteht, indem man in Ammoniak so lange Phosphinsäure einträgt, wie diese gelöst wird. Die Lösung wird, nach genügender Concentration auf dem Wasserbade, filtrirt und darauf der Krystallisation überlassen. Das Salz bildet kleine warzenförmig angeordnete Krystalle, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

0,2834 g der Verbindung lieferten 0,2443 g $(NH_4)_2PtCl_6$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PO_3HNH_4$	
NH_3 6,79 %	6,62 %.

Ein neutrales Ammoniumsalz konnte nicht erhalten werden, da die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak beim Verdunsten Ammoniak verlor, und sich schliesslich auch hier das saure Salz abschied.

Saures diphenylmethanphosphinsaures Barium.

$(C_{13}H_{11}PO_3H)_2Ba + H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Lösung der Säure mit Baryumcarbonat gekocht und die noch heisse

Flüssigkeit vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung schied sich das Salz in stark glänzenden Krystallblättchen aus. Um die Verbindung von mitausgefallenem neutralen Salz zu befreien, wurde sie mehrere Male, auf längere Zeit, mit Essigsäure digerirt, die zurückbleibende Masse abfiltrirt, ausgewaschen und dann getrocknet. Die Analyse gab, da das neutrale Salz nicht ganz zu entfernen gewesen war, einen zu hohen Procentgehalt an Baryum. In kaltem Wasser ist das saure Salz schwer löslich, leichter in heissem. 0,3105 g der lufttrocknen Verbindung verloren bei dreistündigem Erhitzem auf 130° 0,0093 g Wasser.

0,3105 g Substanz gaben 0,1211 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_{13}H_{11}PO_3H)_2Ba + H_2O$.		Gefunden:
H_2O	2,77 %	3,00 %
Ba	21,09 %	22,97 %.

Neutrales diphenylmethanphosphinsaures Baryum.

$C_{13}H_{11}PO_3Ba$.

Dasselbe wurde gewonnen durch Versetzen einer neutralen Lösung der Säure mit Chlorbaryum. Es fiel sofort ein weisser pulvriger Niederschlag aus, der hauptsächlich aus dem neutralen Baryumsalz bestand, jedoch stark mit dem sauren Salz verunreinigt war. Das letztere wurde durch Waschen mit heissem Wasser möglichst zu entfernen gesucht. Das neutrale Salz ist, zum Unterschiede von dem sauren, auch in heissem Wasser schwer löslich.

0,3413 g Substanz gaben 0,1983 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PO_3Ba$		Gefunden:
Ba	35,64 %	34,15 %.

Neutrales diphenylmethanphosphinsaures Kobalt.

$C_{13}H_{11}PO_3Co + 4H_2O$.

Entsteht bei Zusatz von Kobaltnitrat zu einer neutralen Auflösung der Säure in Ammoniak als ein pfirsichblüthenfarbener krystallinischer Niederschlag. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde derselbe bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser in hübsch rosa gefärbten Nadeln. Beim Erhitzen über 100 ° verliert die Verbindung das Krystallwasser und nimmt dann eine tiefblaue Farbe an.

I. 0,4102 g des Salzes verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 120 ° 0,0793 g Wasser.

II. 0,4102 g Substanz lieferten 0,0623 g Co.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PO_3Co + 4H_2O$.		Gefunden:
H_2O	19,12 %	19,34 %
Co	15,56 %	15,24 %.

Neutrales diphenylmethanphosphinsaures Kupfer.

$C_{13}H_{11}PO_3Cu$.

Fügt man zu der neutralen Lösung der Säure Kupfersulfat hinzu, so fällt ein schwach blau gefärbter Niederschlag aus, der sich der Analyse nach als das neutrale Kupfersalz der Säure erwies. Beim Erhitzen über 150 ° zersetzt sich das Salz, es schmilzt zu einer braunen Masse zusammen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich.

0,4364 g Substanz lieferten 0,1125 g CuO.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PO_3Cu$.		Gefunden:
Cu	20,44 %	20,58 %.

n-Diphenylmethanphosphinsaures Blei.

$C_{13}H_{11}PO_3Pb$.

Man erhält dieses Salz auf Zusatz von essigsaurem Blei zu der neutralen Lösung der Phosphinsäure. Es stellt ein weisses sandiges Pulver dar, welches in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich ist.

0,3392 g Substanz gaben 0,2331 g $PbSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PO_3Pb$	
Pb = 45,62 %	45,41 %.

Neutrales diphenylmethanphosphinsaures Silber.

$C_{13}H_{11}PO_3Ag_2$.

Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gab mit Silbernitrat sofort einen weissen Niederschlag, der sich am Lichte leicht braun färbte, es musste derselbe daher im Dunkeln getrocknet werden. Einmal trocken, ist das Salz dem Lichte gegenüber viel beständiger, färbt sich jedoch auch dann mit der Zeit braun. Das Salz ist in Ammoniak leicht löslich.

0,2857 g des Salzes gaben 0,1769 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PO_3Ag_2$	
Ag 46,66 %	46,60 %.

Diphenylmethanphosphinsaures Phenylhydrazin.

$C_{13}H_{11}PO_3H_2 . C_6H_5NH—NH_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung der Säure bereitet und zu dieser Phenylhydrazin hinzugesetzt; um die reine Verbindung zu erhalten, ist es nothwendig, dass man das Phenylhydrazin nicht im Ueberschuss anwendet.

Das Salz fällt sofort in solchen Quantitäten aus, dass die ganze Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach

einigem Stehen wurde die Mutterlauge von den Krystallen abgesaugt, diese zuerst mit etwas Alkohol, darauf mit Aether abgewaschen und nun auf der Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung stellt sehr gut ausgebildete weisse Blättchen von starkem Glanze dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 187 °. Sofern das Phenylhydrazin durch Auswaschen vollkommen entfernt war, war das Salz, im Gegensatze zu dem entsprechenden der phosphinigen Säure, durchaus lichtbeständig. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser und in Aether, leicht dagegen in Alkohol.

0,1940 g Substanz lieferten 12,5 cbcm feuchten Stickstoff = 0,0148 g N.

Berechnet für: $C_{19}H_{21}PN_2O_3$	Gefunden:
N 7,86 %	7,66 %.

Phosphinodiphenylmethan.

$C_{13}H_{11}PO_2$.

Durch Einwirkung von Phosphenylsäure auf das Phosphenyloxychlorid war von A. Michaelis und Landmann[1] zuerst das Anhydrid der Phosphenylsäure dargestellt worden. Da spätere mit den Chlorphosphinen anderer Kohlenwasserstoffe angestellte Versuche ebenfalls von Erfolg begleitet waren, so versuchte auch ich nach derselben Reaktion das Phosphinodiphenylmethan darzustellen.

Zur Ausführung der Reaction wurden in einem kleinen Kölbchen 1,12 g der fein gepulverten und getrockneten Diphenylmethanphosphinsäure mit der etwa achtfachen Menge wasserfreien Benzols übergossen und darauf 1,4 g (etwas mehr als die berechnete Menge, welche 1,3 g beträgt) Diphenylmethanoxychlorphosphin hinzugefügt. Das Gemisch wurde am Rückflusskühler,

[1] Landmann, Inaug.-Dissert.

dessen Oeffnung oben zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, zum Sieden erhitzt, wobei unter Salzsäureentwickelung Auflösung der Phosphinsäure eintrat; die stattfindende Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{13}H_{11}PO(OH)_2 + C_{13}H_{11}POCl_2 = 2HCl + 2C_{13}H_{11}PO_2.$$

Nach etwa zweistündiger Erwärmung hörte das Entweichen von Salzsäuregas auf, ein Zeichen, dass die Reaction beendigt war. Es wurde jetzt etwa noch eine viertel Stunde im Sieden erhalten, darauf etwa die Hälfte des Benzols aus dem Kolben abdestillirt und nun der zurückbleibende Theil im stark evacuirten Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid und Paraffinspähnen der Krystallisation überlassen. Nach zweitägigem Stehen hatte sich an den Wandungen der Krystallisationsschale eine dicke Kruste fest zusammenhängender Krystalle abgeschieden. Die Mutterlauge wurde jetzt abgegossen, die Krystallmasse mit Benzol abgewaschen und, um das etwa zwischen den einzelnen Krystallindividuen eingeschlossene Oxychlorphosphin zu entfernen, die Krystallkruste zerkleinert und mehrere Male mit Benzol ausgewaschen. Von dem anhaftenden Benzol wurden die Krystalle durch öfteres Erwärmen in einem stark evacuirten Kolben, sowie durch längeres Aufbewahren im Exsiccator neben Paraffin, befreit.

Das Phosphinodiphenylmethan hinterbleibt so als ein schneeweisses Krystallpulver, das, einmal aus Benzol ausgeschieden, sich in diesem nur sehr schwer wieder löst; in der Wärme ist es darin leichter löslich als in der Kälte, ebenso löst es sich auch in Chloroform relativ leicht. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Verdunsten die Verbindung wieder krystallinisch ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 169 ° C. An der Luft ist das Phosphinodiphenylmethan ziemlich beständig, es nimmt aus derselben nur langsam Feuchtigkeit auf, selbst wenn es unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Wasser aufbewahrt

wird. Nach 24 Stunden hatte eine abgewogene Menge erst 42,1 % der zu der Verwandlung in die Phosphinsäure nöthigen Quantität Wasser aufgenommen. Je mehr sich die Wasseraufnahme der Grenze der zur Bildung der Phosphinsäure theoretisch nöthigen Menge nähert, desto langsamer geht dieselbe vor sich. Selbst wenn die Verbindung mit Wasser übergossen wird, ist der Uebergang in die Phosphinsäure nur ein allmählicher und nur ein theilweiser. Vollständig verwandelt sie sich darin erst bei öfterem Eindampfen mit Wasser oder beim Versetzen mit gewöhnlichem Alkohol, welcher das Anhydrid sogleich unter Bildung der Phosphinsäure auflöst. Die letztere konnte aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und an ihrem Schmelzpunkt als solche erkannt werden.

0,2361 g Substanz, mit einem Gemisch von chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt, gaben 0,5843 g CO_2 und 0,1054 g Wasser.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PO_2$	Gefunden:
C 67,83 %	67,50 %
H 4,78 %	4,96 %.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Diphenylmethanphosphinsäure.

Es war von A. Michaelis und Rothe[1] gezeigt worden, dass, ebenso wie durch Einwirkung von Pseudocumyloxychlorphosphin auf Pseudocumylphosphinsäure, auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Säure sich das Phosphinopseudocumyl bildete. Da analoge Versuche mit dem Toluol und dem Xylol zu keinem sicheren Resultate geführt hatte, — es war wohl Reaction eingetreten, aber keine krystallisirten Verbindungen erhalten worden, — so schien es mir nicht uninteressant, das Verhalten auch

[1] Rothe, Inaug.-Dissert., Rost. 1892.

der Diphenylmethanphosphinsäure dem Phosphorpentachlorid gegenüber einer Prüfung zu unterziehen. Die Reaction konnte hier nach der Gleichung vor sich gehen:

$$C_{13}H_{11}PO(OH)_2 + PCl_5 = C_{13}H_{11}PO_2 + POCl_3 + 2HCl.$$

Es wurden 2 g der getrockneten und gepulverten Säure mit etwa der zehnfachen Menge trocknen Benzols übergossen, darauf 1,85 g Phosphorpentachlorid (die theoretische Menge ist 1,7 g) hinzugegeben und die Mischung in einem Kölbchen am Rückflusskühler erwärmt. Auch hier trat mit Beginn der Reaction Auflösung der Säure unter Salzsäuregasentwickelung ein. Die Flüssigkeit färbte sich in diesem Falle schwach gelb. Nach Beendigung der Reaction wurde das Erhitzen unterbrochen, und der Kolbeninhalt analog dem bei Anwendung vom Oxychlorphosphin erhaltenen Einwirkungsproducte behandelt. Die aus der Lösung durch Verdunsten erhaltene Krystallmasse war in ihrem Aussehen und sonstigem Verhalten, wie z. B. im Schmelzpunkt und in ihren Löslichkeitsverhältnissen, vollkommen identisch mit der durch Anwendung von Diphenylmethanoxychlorphosphin erhaltenen Phosphinoverbindung.

Diphenylmethanphosphinphenylhydrazon.

$$C_{13}H_{11}P{=}N{-}NHC_6H_5.$$

Phenylhydrazin reagirt mit Diphenylmethanchlorphosphin unter geeigneten Bedingungen derart, dass die beiden an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Phenylhydrazins mit den beiden Chloratomen des Chlorphosphins unter Zusammentritt zu Salzsäure austreten und sich die frei gewordenen Valenzen des Phosphors mit denen des Stickstoffs unter Bildung eines Hydrazons vereinigen. Die Salzsäure bildet mit zwei weiteren Molekülen Phenylhydrazin salzsaures Phenylhydrazin, so dass im Ganzen zur Umsetzung auf ein Molekül des Chlorphosphins drei Moleküle Phenylhydrazin kommen. Die

Reaction wird durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{13}H_{11}PCl_2 + 3NH_2NH.C_6H_5$$
$$= C_{13}H_{11}P{=}N{-}NH.C_6H_5 + 2C_6H_5NHNH_2, HCl.$$

Es wurden 6,2 g Diphenylmethanchlorphosphin in der etwa sechsfachen Menge wasserfreien Aether gelöst und mittelst eines Scheidetrichters tropfenweise die berechnete Menge Phenylhydrazin (8 g), welches sich, um die Reaction zu mildern, ebenfalls in ätherischer Lösung befand, hinzugegeben. Es schied sich sofort das salzsaure Phenylhydrazin als ein weisses Pulver ab. Nach zweistündigem Stehen hatte sich dieses vollständig abgesetzt, so dass nunmehr die Lösung klar filtrirt werden konnte. Beim Verdunsten des Filtrats blieb eine schmierige, gelb gefärbte Masse zurück; um hieraus das Hydrazon zu gewinnen, wurde dieser Rückstand mit Aether versetzt und mit einem Glasstabe durchgeknetet. Die Schmiere ging dabei unter Gelbfärbung des Aethers in Lösung, während das Hydrazon als ein weisses Pulver zurückblieb. Da dasselbe sich bei der Prüfung noch als stark mit salzsaurem Phenylhydrazin verunreinigt herausstellte, wurde zur Entfernung des letzteren mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr gab, und darauf das Hydrazon aus Essigäther umkrystallisirt. Dasselbe schied sich hieraus nach kurzer Zeit in feinen weissen, verfilzten Nadeln ab. Die essigätherische Lösung färbte sich an der Luft bald gelb, welche Farbe mit der Zeit in eine rothbraune überging, es setzten sich dann anstatt des krystallinischen Hydrazons braune harzige Massen ab, aus denen das Hydrazon dann nur sehr schwer und nur mit bedeutenden Verlusten zu gewinnen war. Man thut daher zur Vermeidung des letzteren gut, die Verdunstung der Lösung möglichst schnell und im Vacuum vorzunehmen. Das anfangs schneeweisse Hydrazon färbte sich mit der Zeit an der Luft braun, es schmilzt bei 132 °; in Alkohol, Chloroform und Essigäther ist es leicht löslich, schwerer in Aether und

heissem Wasser, in kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich. Mit Wasser längere Zeit gekocht, geht es unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in das diphenylmethanphosphinigsaure Phenylhydrazin über, welch letzteres beim Erkalten der Lösung sich als gelbes Krystallpulver ausschied und an seinem Schmelzpunkte erkannt wurde:

$$C_{13}H_{11}P{=}N{-}NHC_6H_5 + 2H_2O =$$
$$C_{13}H_{11}PO_2H_2 . C_6H_5NH . NH_2.$$

Mit Alkalien in wässriger Lösung erwärmt, bildet es das betreffende Alkalisalz der diphenylmethanphosphinigen Säure und freies Phenylhydrazin.

$$C_{13}H_{11}P{=}N{-}NHC_6H_5 + KOH + H_2O =$$
$$C_{13}H_{11}PHOOK + C_5H_5NH{-}NH_2.$$

Bei der Verbrennung lieferten 0,1908 g der Verbindung 0,01799 g Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}PN_2$	
N 9,21 %	9,43 %.

Diphenylmethanphosphin.

$$C_{13}H_{11}PH_2.$$

Bei der Beschreibung der Eigenschaften der diphenylmethanphosphinigen Säure ist erwähnt worden, dass die Säure beim Ueberhitzen sich in Diphenylmethanphosphin und in Diphenylmethanphosphinsäure spaltet. Es ist dies nicht nur eine Bildungs-, sondern zugleich auch die beste Darstellungsweise des Diphenylmethanphosphins. Da sich aber ihrerseits die Phosphinsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Diphenylmethan und Meta-Phosphorsäure spaltet, und nicht anzunehmen war, dass das Phosphin unterhalb der Zersetzungstemperatur der Phosphinsäure sieden würde, so musste das Destillat aus einem Gemisch von Diphenylmethanphosphin und Diphenylmethan bestehen, eine Voraussetzung, die in der That durch den Versuch bestätigt wurde.

Zur Darstellung des Phosphins wurden 30 g der trocknen diphenylmethanphosphinigen Säure in einem Kölbchen der trocknen Destillation unterworfen. Um das Auftreten von Spaltungsproducten möglichst zu vermeiden, wurde die Destillation im luftverdünnten Raume bei 20 mm Druck, sowie in einer Kohlensäureatmosphäre, vorgenommen. Es trat beim Erhitzen zuerst Schmelzen der Säure ein, bald darauf begann eine Dampfentwickelung, die bei 120° ziemlich lebhaft wurde, so dass die äussere Wärmezufuhr zunächst beschränkt und dann ganz unterbrochen werden musste. Die Reaction ging jetzt von selbst vor sich, nur ab und zu brauchte dieselbe durch eine geringe Erwärmung unterstützt werden, das Thermometer stieg schnell auf 155°, den ungefähren Siedepunkt des Diphenylmethans unter den gegebenen Verhältnissen, und hielt sich dann einige Zeit ziemlich constant auf diesem Punkt, es war also anzunehmen, dass das Destillat bis hier grösstentheils aus Diphenylmethan bestand. Als von 165° wieder ein schnelleres Steigen des Thermometers eintrat, wurde die Vorlage gewechselt, weil zu erwarten war, dass die nun folgenden Theile des Destillates die Hauptmenge des Phosphins enthalten würden. Bei 180° blieb das Thermometer wieder ziemlich constant stehen, es stieg nur langsam bis 185°, ein Zeichen dafür, dass jetzt fast reines Phosphin überging. Um die Reaction zu beenden, musste jetzt wieder stärker erhitzt werden. Das Destillat wurde einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen und in drei Fractionen aufgefangen; von denen enthielt:

Fraction:	die Antheile siedend:
I.	von 160—170°
II.	„ 170—180°
III.	„ 180—185°.

Die erste Fraction bestand vorwiegend aus Diphenylmethan, daneben fand sich etwas Diphenylmethanphosphin vor. Fraction II bestand aus einem Gemisch von etwa

gleichen Theilen beider Verbindungen, während die letzte Fraction fast reines Phosphin enthielt.

0,1853 g Substanz gaben 0,5257 g CO_2 und 0,1021 g Wasser.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}PH_2$	Gefunden:
C 78,0 %	77,38 %
H 6,25 %	6,12 %.

Das Diphenylmethanphosphin enthielt also noch eine geringe Menge Diphenylmethan; da die Ausbeute an Phosphin jedoch eine sehr geringe war, so musste von einer weiteren Reinigung durch nochmalige Fraction Abstand genommen werden.

Das Phosphin stellt eine schwach gefärbte durchsichtige Krystallmasse dar, die bei etwa 46° schmilzt und bei 20 mm Druck bei 184° siedet. An der Luft oxydirt sie sich unter starker Erwärmung zu phosphiniger Säure. Mit Platinchlorid und concentrirter Salzsäure versetzt, entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag, bestehend aus Diphenylmethanphosphoniumplatinchlorid

$$(C_{13}H_{11}PH_3Cl)_2PtC_4.$$

Diphenylmethanphosphoniumjodid.

$$C_{13}H_{11}PH_3J.$$

Diese Verbindung wurde durch Versetzen des Diphenylmethanphosphins mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° erhalten, es fand dabei einfach Addition von Jodwasserstoff statt.

$$C_{13}H_{11}PH_2 + JH = C_{13}H_{11}PH_3J.$$

Das Phosphin löste sich zuerst in der Jodwasserstoffsäure auf, nach einiger Zeit jedoch schieden sich feine farblose Krystalle aus, die aus dem Jodid bestanden. Die Krystallmasse wurde nach dem Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit etwas absolutem Alkohol unter Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet. Das Diphenylmethanphosphoniumjodid bildet kleine farb-

lose Krystalle, welche bei 134° schmelzen. In Alkohol ist es leicht löslich und kann aus diesem umkrystallisirt werden; durch Wasser wird es in Jodwasserstoffsäure und das Phosphin gespalten. Die Verbindung ist ziemlich unbeständig, am Lichte färbt sie sich allmählich roth, während sie sich an der Luft unter Abscheidung von Jod zersetzt.

0,4136 g Substanz gaben 0,2939 g Jodsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}PH_3J$	
J 38,72 %.	38,41 %.

Dimethyldiphenylmethanphosphin.

$C_{13}H_{11}P(CH_3)_2$.

Zinkmethyl wirkt auf Diphenylmethanchlorphosphin in der Weise ein, dass sich Dimethyldiphenylmethanphosphin und Chlorzink bildet, entsprechend der Gleichung:

$$C_{13}H_{11}PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_{13}H_{11}P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Um die Einwirkung der obigen Substanzen auf einander zu mildern, muss man dieselben mit einer genügenden Menge Aether verdünnen.

Zur Ausführung der Reaction wurden 10 g Zinkmethyl in der zehnfachen Menge trocknen Aether gelöst, welche Operation in einem Kolben, aus dem vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, vorgenommen wurde. Darauf wurden unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure 15 g Diphenylmethanphosphin (etwas weniger als die theoretische Menge), das sich ebenfalls in Aether gelöst befand, aus einem oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Tropftrichter allmählich hinzugegeben; einer Erwärmung des Reactionsgemisches wurde durch Kühlen mit Eis vorgebeugt. Auf Zusatz des Chlorphosphins schied sich am Boden des Gefässes eine klare ölige Schicht ab, welche aus einer Doppelverbindung des gebildeten Dimethylphosphins mit dem Chlorzink bestand. Der Aether und das überschüssige Zinkmethyl wurden auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand vorsichtig mit Wasser zersetzt,

und, zur Auflösung des dabei ausgeschiedenen Zinkhydroxydes, Natronlauge hinzugefügt. Eine vollständige Auflösung konnte indessen erst nach Zusatz von festem Kalihydrat erreicht werden. Das freie Dimethylphosphin sammelte sich jetzt als leichtere Flüssigkeit auf der Oberfläche an, und konnte nun durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden. Nachdem es von letzterem durch Abdestilliren befreit war, wurde es 24 Stunden über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und darauf in einer Kohlensäureathmosphäre und unter vermindertem Drucke der fractionirten Destillation unterworfen.

0,2246 g Substanz, mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,6490 g Kohlensäure und 0,1532 g Wasser,

Berechnet für: $C_{13}H_{11}P(CH_3)_2$	Gefunden:
C 78,94 %	78,80 %
H 7,45 %	7,58 %.

Das Dimethyldiphenylmethanphosphin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die das Licht stark bricht und unter 20 mm Druck bei 197° siedet; das specifische Gewicht bei 20° ist 0,9020. Es besitzt einen äusserst intensiven widerwärtigen Geruch, der bedeutend stärker und viel länger anhaftend ist als der des Diphenylmethanphosphins. An der Luft oxydirt es sich nicht wie dieses; in verdünnter Salzsäure ist es unlöslich und schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Schwefel, Jodmethyl und Jodäthyl werden unter Erwärmung aufgenommen indem sich schön krystallisirende Verbindungen bilden.

Aethyldimethyldiphenylmethanphosphoniumjodid.

$C_{13}H_{11}P(CH_3)_2 . C_2H_5J.$

Als tertiäres Phosphin vermag das Dimethyldiphenylmethanphosphin noch 1 Molekül Jodäthyl unter Bildung

einer quarternären Verbindung, des Aethyldimethyldiphenylmethanphosphoniumjodids, zu addiren.

Um die Verbindung darzustellen, wurde das Dimethyldiphenylmethanphosphin mit Jodäthyl im Ueberschuss versetzt. Eine Verdünnung der Lösungen mit Aether war nicht nöthig, da die Reaction keine sehr energische ist. Nach einiger Zeit trübte sich das Reactionsgemisch unter Abscheidung einer weissen, zunächst gallertartigen Masse, die nach etwa 24 Stunden eine krystallinische Beschaffenheit angenommen hatte. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge und dem überschüssigen Jodäthyl durch Absaugen und Nachwaschen mit Aether befreit waren, wurden sie aus Alkohol unter Lichtabschluss umkrystallisirt. Das Jodid stellt kleine weisse, sehr regelmässig ausgebildete Krystalle dar, welche bei 147° schmelzen. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird das Jodid durch Aether als ein feines krystallinisches Pulver ausgefällt.

0,3625 g Substanz gaben 0,2228 g J. Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}P(CH_3)_2C_2H_5J$	
J. 33,08 %	33,23 %.

Trimethyldiphenylmethanphosphoniumjodid.

$C_{13}H_{11}P(CH_3)_3J$.

Während das Dimethyldiphenylmethanphosphin mit Jodäthyl in unverdünntem Zustande nur langsam und unter schwacher Erwärmung reagirt, wirkt es auf Jodmethyl sehr viel heftiger ein, so dass man, um die Reaction zu mässigen, zweckmässig mit Alkohol oder Aether verdünnt.

Zur Darstellung der Verbindung wurde das Dimethylphosphin in Aether gelöst und ein Ueberschuss von Jod-

methyl hinzugegeben. Schon nach wenig Zeit schied sich das Jodid als weisse Krystallmasse ab. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether stellte es farblose dünne Nädelchen dar, die bei 132° schmolzen und in ihrem sonstigen Verhalten dem Aethyldimethyldiphenylmethanphosphoniumjodid analog waren.

0,2946 g der Verbindung lieferten 0,1864 g J Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}P(CH_3)_3J$	
J 34,33 %	34,20 %.

Diäthyldiphenylmethanphosphin.

$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_2$.

Zur Darstellung dieses Phosphins wurden 10 g Zinkäthyl mit 15 g Diphenylmethanchlorphosphin zusammen gebracht und bei der Ausführung der Reaction genau so verfahren, wie dies bei der Darstellung der Dimethyl-Verbindung angegeben ist.

Das Diäthyldiphenylmethanphosphin bildet nach zweimaliger Destillation eine unter 20 mm Druck bei 235° siedende farblose Flüssigkeit. Der Geruch ist nicht ganz so intensiv als der des Dimethyldiphenylmethanphosphins; im Uebrigen ist es in seinem Verhalten ein vollkommenes Analogon der genannten Verbindung.

0,2438 g Substanz gaben 0,7114 g Kohlensäure und 0,2253 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_2$	
C 79,69 %	79,58 %
H 8,20 %	8,32 %.

Methyldiäthyldiphenylmethanphosphoniumjodid.

$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_2.CH_3J.$

Ebenso wie das Jodmethyl auf das Dimethyldiphenylmethanphosphin in unverdünntem Zustande äusserst heftig einwirkt, so ist dies auch bei der Diäthylverbindung der Fall. Es wurde deshalb auch hier bei der Ausführung der Reaction das Diäthyldiphenylmethanphosphin zur Verdünnung in Aether gelöst und dann das Jodmethyl hinzugegeben. Bei Verdunstung der Lösung im evacuirten Exsiccator schied sich das Jodid als weisse Krystallmasse ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es stellt farblose durchsichtige Krystalle dar, die bei 159° schmelzen und die sich an der Luft mit der Zeit unter Braunfärbung zersetzen. In Alkohol und Wasser ist das Jodid löslich, mit der Temperatur nimmt diese Löslichkeit zu; in Aether ist es fast unlöslich.

0,4056 g Substanz lieferten 0,2343 g AgJ = 0,1283 g J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_2CH_3J.$	
J 31,83 %	31,63 %.

Triäthyldiphenylmethanphosphoniumjodid.

$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_3J.$

Wie beim Dimethyldiphenylmethanphosphin, so wurde auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Diäthylverbindung im unveränderten Zustande eine nur schwache Reaction wahrgenommen.

Zur Darstellung der Verbindung wurde das Diäthyldiphenylmethanphosphin in einer Schale mit überschüssigem Jodäthyl übergossen. Von dem Vorgange einer Reaction konnte kaum etwas bemerkt werden; nach einiger Zeit jedoch hatte die Ausscheidung einer weissen Krystallmasse stattgefunden. Diese Masse wurde von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit Aether gut ausgewaschen

und darauf aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt.

0,3152 g Substanz lieferten 0,1782 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_3J$	
J 30,74 %	30,56 %.

Das Triäthyldiphenylmethanphosphoniumjodid bildet schöne farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen. In Alkohol und heissem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser und fast unlöslich in Aether.

Diäthyldiphenylmethanphosphinsulfid.

$C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_2S$.

Das Diäthyldiphenylmethanphosphin besitzt unter anderem die Eigenschaft, Schwefel zu addiren. In der Kälte geht die Aufnahme des Schwefels bedeutend langsamer und unter geringerer Erwärmung, als dies bei der entsprechenden Reaktion des Dimethylphosphins beobachtet wurde, vor sich. In der Hitze dagegen löst das Phosphin den Schwefel sehr viel schneller und in bedeutend grösseren Mengen auf; so vermag ein Gewichtstheil der Verbindung in der Wärme fast eine gleiche Gewichtsmenge Schwefel aufzunehmen; beim Erkalten scheidet sich der überschüssige Schwefel dann in kleinen Kryställchen wieder aus.

Um das Sulfid zu gewinnen, wurde eine abgewogene Menge des Phosphins mit der berechneten Menge Schwefel versetzt, die Mischung bis zur Lösung des Schwefels erwärmt und diese Flüssigkeit im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Nach zweitägigem Stehen schieden sich in der Lösung lange farblose Krystalle ab, die sich der Analyse nach als das Diäthyldiphenylmethanphosphinsulfid erwiesen:

0,1874 g Substanz gaben 0,4876 g CO_2 und 0,1251 g H_2O.

0,4263 g Substanz lieferten 0,3414 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{13}H_{11}P(C_2H_5)_2S$	Gefunden:
C 70,83 %	70,97 %
H 7,29 %	7,42 %
S 11,11 %	11,00 %.

Die Verbindung schmilzt bei 87°; in Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich.

Die Benzophenonphosphinsäure und ihre Abkömmlinge.

Oxydation der Diphenylmethanphosphinsäure zur Benzophenonphosphinsäure.

Wie in der Einleitung gezeigt worden ist, war in verschiedenen Phosphinsäuren die Oxydation einer oder mehrerer Methylgruppen sowie die der Aethylgruppe zu Carboxylgruppen mit Erfolg durchgeführt worden. Dagegen hatte ein Versuch die Methylengruppen CH_2 in der Dibenzylphosphinsäure[1] zu oxydiren, nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Eine Oxydation der beiden Seitenketten zu Carboxylgruppen war allerdings eingetreten, jedoch unter Sprengung der Verbindung: es hatte sich die Dibenzylphosphinsäure, anstatt eine Desoxybenzoïnphosphinsäure oder eine Benzilphosphinsäure zu bilden, in der Mitte gespalten und es war daraus die Benzoësäure und die Benzophosphinsäure entstanden, wie auch die Oxydation des Dibenzyls nicht zu Desoxybenzoïn oder zu Benzil, sondern zu Benzoësäure führt.

Es fragte sich nun: Wie wird sich die Diphenylmethanphosphinsäure, in der ebenfalls die Methylengruppe enthalten war, bei der Oxydation verhalten?

[1] Ciani, Inaug.-Diss. Rost. 1893.

Es waren hier drei Fälle möglich: erstens konnte in der Diphenylmethanphosphinsäure, die man ja auch als phenylirte Tolylphosphinsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$$

auffassen kann, durch Oxydation das Phenylradikal abgespalten und zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden, während der Rest dann Benzophosphinsäure bilden würde; es würde diese Art der Oxydation der Bildung der Benzophosphinsäure aus der Aethylbenzolphosphinsäure, die als methylirte Tolylphosphinsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$$

aufzufassen wäre, vollkommen entsprechen. Zweitens konnte durch Addition eines Sauerstoffmoleküls zur Phosphinsäure die Benzhydrolphosphinsäure entstehen:

$$2.C_6H_5.CH_2.C_6H_4PO(OH)_2 + O_2 =$$
$$2.C_6H_5.CH(OH).C_6H_4PO(OH)_2$$

und drittens war durch Austausch der beiden Wasserstoffatome gegen ein Atom Sauerstoff die Bildung der Benzophenonphosphinsäure möglich.

$$C_6H_5CH_2.C_6H_4PO(OH)_2 + O_2 =$$
$$C_6H_5CO.C_6H_4PO(OH)_2 + H_2O.$$

Der erste Fall, die Abspaltung des Phenylradikals, war ziemlich unwahrscheinlich, da die Phosphinsäuren bei der Oxydation sich durchweg wie die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verhalten und das Diphenylmethan bei derselben keine solche Spaltung erleidet, sondern in Benzophenon übergeführt wird. Aus diesem Grunde war auch die Bildung einer Benzhydrolphosphinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen, und demnach mit Sicherheit nur die Benzophenonphosphinsäure als Oxydationsproduct zu erwarten.

Die Oxydation, welche mit übermangansaurem Kali in schwach alkalischer Lösung vorgenommen wurde, verläuft nach folgender Gleichung:

$$3.C_6H_5CH_2.C_6H_4PO(OH)_2 + 4KMnO_4 =$$
$$3.C_6H_5CO.C_6H_4PO(OH)_2 + 4MnO_2 + 4KOH + H_2O.$$

Es wurden 15 g Diphenylmethanphosphinsäure bis zur schwach alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzt, diese Lösung mit Wasser auf ungefähr zwei Liter verdünnt und darauf allmählich die berechnete Menge Kaliumpermanganat, das sich in wässriger Lösung befand, nach jedesmaliger Entfärbung in kleinen Portionen hinzugegeben. Da anfangs die Entfärbung der Lösung ziemlich schnell nach dem Zusatz des Permanganats erfolgte, wurde die Oxydation zunächst bei Zimmertemperatur vorgenommen, später wurde bei eintretender Verzögerung der Entfärbung die Temperatur nach und nach bis auf 50° gesteigert. Nach zehn Tagen war die Oxydation beendigt. Da die Lösung noch schwach rosa gefärbt erschien, und nach 24stündigem weiteren Erwärmen sich noch nicht merklich entfärbt hatte, wurden diese letzten Spuren des Kaliumpermanganats durch Zusatz eines Tropfens Alkohol reduzirt. Es wurde nun von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein rein weisses Krystallpulver, welches mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerieben und auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt wurde. Um aus diesem Gemische, in welchem jetzt neben Chlorkalium die freie Benzophenonphosphinsäure enthalten sein musste, letztere zu isoliren, wurde zuerst ein Theil des Breis mehrere Male mit absolutem Alkohol digerirt, wobei die Säure aufgelöst wurde, während das Chlorkalium ungelöst zurückblieb. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb die Säure als eine gelblichgrau gefärbte, etwas klebrige Krystallmasse zurück, die sich indessen als noch nicht frei von Beimengungen an Chlorkalium erwies. Zur Entfernung der letzteren wurde die Masse nochmals in absolutem Alkohol gelöst, wobei nunmehr auch die letzten Spuren des Chlorkaliums zurückblieben. Die klebrige Beschaffenheit der Säure rührte von einem durch die Einwirkung des Alkohols bei

Gegenwart von concentrirter Salzsäure gebildeten Ester her. Um letzteren zu zerstören, musste die Krystallmasse noch mehrere Male mit Wasser eingedampft werden, worauf die Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Da sich bei der Prüfung des Verhaltens der Benzophenonphosphinsäure diese sich als vollkommen unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser herausstellte, konnte sie aus dem anderen Theile des mit Salzsäure angerührten Breies einfacher durch Ausziehen des Chlorkalium mit Wasser in reinem Zustande gewonnen werden.

I. 0,2253 g Substanz, mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kali verbrannt, gaben 0,4895 g CO_2 und 0,0845 g H_2O.

II. 0,1359 g Substanz gaben 0,2958 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_5CO.C_6H_4PO_3H_2$	I.	II.
C 59,54 %	59,25 %	59,36 %
H 4,20 %	4,16 %	4,34 %.

Die Benzophenonphosphinsäure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 204° liegt. Die Säure ist eine sehr beständige Verbindung, in Wasser ist sie fast unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol; sie besitzt ein ausserordentlich grosses Krystallisationsvermögen. Als Ketonsäure vereinigt die Benzophenonphosphinsäure die Eigenschaften sowohl eines Ketons wie auch einer Säure in sich. So vermag sie mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, mit Hydroxylamin ein Oxim, ferner als Säure Salze und Ester zu geben. Da sie als Säure zweibasisch ist, so treten diese Verbindungen in zwei verschiedenen Formen auf; es können dieselben von saurer oder neutraler Beschaffenheit sein. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid werden sowohl die beiden Hydroxylgruppen als auch der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch eine gleichwerthige Menge Chlor, unter Bildung eines Tetrachlorids, ersetzt. Der trocknen

Destillation unterworfen, spaltet sich die Säure in Benzophenon und Meta-Phosphorsäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO \qquad = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + PO_2(OH).$$
$$PO(OH)_2$$

Das abgespaltene Benzophenon konnte als solches nicht direct nachgewiesen werden; bei der Zersetzung war ein gelbes Oel überdestillirt, welches in der Kälte jedoch nicht erstarrte (das Benzophenon wird bei 49° C. fest) und das auch durch Reiben mit einem Glasstabe sowie nach längerem Stehen nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Obgleich allerdings dies Verhalten ein dem Benzophenon, sofern dies nicht ganz rein ist[1], eigenthümliches ist, so durfte daraus doch noch nicht mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass das vorliegende Oel nun wirklich Benzophenon war. Es bedurfte hierzu noch eines augenscheinlicheren Beweises. Wenn in dem Oel wirklich Benzophenon enthalten war, so musste es darin mit Leichtigkeit durch seine charakteristischste Reaction, mittelst seines Hydrazones, nachzuweisen sein. Zu diesem Zwecke wurde das Oel in Alkohol gelöst und hierzu eine Auflösung von Phenylhydrazin in Essigsäure gegeben, darauf die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit und es schieden sich daraus nach einiger Zeit in reichlicher Menge schwefelgelbe Krystalle aus, die in ihrem Schmelzpunkt (137°) genau mit dem des Benzophenonhydrazons übereinstimmten. Es war hiermit also der sichere Nachweis gebracht, dass die vorliegende Säure wirklich die Benzophenonphosphinsäure war.

Diphenyldichlormethanoxychlorphosphin.

$C_6H_5.CCl_2.C_6H_4POCl_2$.

Die schon oben erwähnte Einwirkung des Phosphor-

[1] Ber. 17. 576.

pentachlorids auf die Benzophenonphosphinsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4PO(OH)_2 + 3PCl_5 = 2HCl + 3POCl_3 + C_6H_5.C.Cl_2.C_6H_4POCl_2.$$

Zur Darstellung dieses Chlorides wurden in einem Fractionskolben 4 g der trocknen Benzophenonphosphinsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemischt. Es trat schon ohne äussere Wärmezufuhr die Reaction ein, die sich äusserlich durch Flüssigwerden des Kolbeninhaltes, wie durch ein Entweichen von Salzsäuregas bemerkbar machte; es wurde während des Verlaufes ber Reaction so viel Wärme entwickelt, dass das gebildete Phosphoroxychlorid zu sieden anfing. Nach Beendigung der Reaction wurde das Einwirkungsproduct der fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke und in einer Kohlensäureathmosphäre unterworfen. Es ging zuerst das Phosphoroxychlorid über, dann stieg das Thermometer schnell auf 250° und es destillirte nun zwischen 250° und 270° das Tetrachlorid über. Bei einer nochmaligen Fraction dieser Antheile wurde die Verbindung als eine farblose dicke Flüssigkeit erhalten, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

0,4308 g Substanz, mit chlorfreier Natronlauge zersetzt, gaben 0,5477 g AgCl.

Berechnet für: $C_{13}H_9POCl_4$	Gefunden:
Cl 40,03 %	39,62 %.

Das Diphenyldichlormethanoxychlorphosphin stellt eine weisse compacte Krystallmasse dar, die bei 64° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 258° siedet. In Aether ist die Verbindung leicht löslich; an der Luft oder mit kaltem Wasser zersetzt sie sich erst allmählich, mit letzterem unter schwacher Erwärmung zu Benzophenonphosphinsäure und Salzsäure:

$$C_6H_5.CCl_2.C_6H_4POCl_2 + 3H_2O = 4HCl + C_6H_5CO.C_6H_4PO(OH)_2.$$

Schneller geht die Zersetzung in alkalischer Lösung oder beim Kochen mit Wasser vor sich; im letzteren Falle scheidet sich beim Erkalten der Lösung die Benzophenonphosphinsäure in schönen blättrigen Krystallen ab.

Salze der Benzophenonphosphinsäure.

Von den Alkalimetallen konnten krystallinische Salze wegen der grossen Löslichkeit nicht erhalten werden.

Saures benzophenonphosphinsaures Ammonium.

$C_{13}H_9O.PO_3HNH_4$.

Das Salz wurde auf die Weise dargestellt, dass in wässriges Ammoniak so lange Säure eingetragen wurde, bis sich diese nicht mehr löste. Nach dem Filtriren wurde die Lösung im Exsiccator der Krystallisation überlassen, es schied sich nach einiger Zeit die Verbindung als ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver ab. In Alkohol und Wasser ist das Salz leicht löslich.

0,3351 g Substanz lieferten 0,2527 g $(NH_4)_2PtCl_6$.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{14}PO_4N$		
NH_3	6,09 %	5,80 %.

Benzophenonphosphinsaures Blei,

$C_{13}H_9O.PO_3Pb$,

entsteht auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer neutralen Lösung der Säure als ein weisser pulvriger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen und darauf über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich.

0,4638 g der Verbindung lieferten 0,3124 g $PbSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_9OPO_3Pb$		
Pb	44,25 %	44,51 %.

Neutrales benzophenonphosphinsaures Silber.

$C_{13}H_9O.PO_3Ag_2$.

Man erhält dieses Salz durch Versetzen einer neutralen Auflösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat.

Es fällt sofort ein dicker, käsiger Niederschlag aus, der sich ähnlich wie das Chlorsilber zu compacten Stückchen zusammenballt. Die überstehende Flüssigkeit wurde vom Niederschlag abgesaugt, der letztere bis zum Verschwinden der Silberreaction mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz bildet im trocknen Zustande ein rein weisses, staubiges Pulver; es ist zum Unterschiede vom diphenylmethanphosphinsauren Silber auch in feuchter Beschaffenheit vollkommen lichtbeständig. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Ammoniak.

0,3592 g Substanz lieferten 0,2154 g ClAg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_9OPO_3Ag_2$	
Ag 45,28 %	45,13 %.

Benzophenonphosphinsäurephenylhydrazon.

$$C_6H_5-C(=N-NHC_6H_5)-C_6H_4PO(OH)_2.$$

Als Ketonsäure zeigt die Benzophenonphosphinsäure die Eigenschaft, sich mit Phenylhydrazin zu einem Hydrazon zu vereinigen.

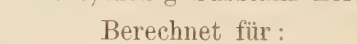
Zur Darstellung obiger Verbindung wurde eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung der Säure mit einer mässig verdünnten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Das Hydrazon fiel sofort in Gestalt eines weissen krystallinischen Niederschlages aus; letzterer bildete sich in solcher Menge, dass die ganze Lösung zu einem dicken Brei erstarrte. Die Mutterlauge wurde schnell von der Krystallmasse abgesaugt, diese mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann im Exsiccator getrocknet. Falls man das Phenylhydrazin nicht im Ueberschusse angewandt hatte, wurden die Krystalle sofort rein erhalten, so dass ein Umkrystallisiren nicht nöthig war.

Das Benzophenonphosphinsäurephenylhydrazon stellt weisse, stark glänzende Blättchen von geringem specifischen Gewicht dar. Es ist in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in Alkohol und heissem Wasser löslich; es schmilzt bei 124° und hat, durch die Anwesenheit der beiden Hydroxylgruppen bedingt, einen schwach sauren Charakter. Dem Lichte gegenüber ist die Verbindung nicht beständig, sie färbt sich an demselben braun.

I. 0,2363 g der Verbindung gaben 0,5581 g Kohlensäure und 0,1087 g Wasser.

II. 0,2540 g Substanz gaben 0,019475 g N.

III. 0,1482 g Substanz lieferten 0,011899 g N.



	Berechnet für: $C_6H_5-C(=N-NHC_6H_5)-C_6H_4PO(OH)_2$.	Gefunden: I.	II.	III.
C	64,77 %	64,42 %	—	—
H	4,83 %	5,11 %	—	—
N	7,95 %	—	7,66 %	8,03 %.

Da die Diphenylmethanphosphinsäure mit Phenylhydrazin leicht ein Salz bildet und in dem Benzophenonphosphinsäurehydrazon der Phosphinsäurerest — $PO(OH)_2$, der ja die Bildung obigen Salzes veranlasst, noch unverändert enthalten ist, so hätte man erwarten sollen, dass das Hydrazon durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Phenylhydrazin ein Hydrazinsalz bilden würde. Diese Annahme bestätigte sich indessen nicht. Sowohl durch Zusatz von überschüssigem Phenylhydrazin zu der alkoholischen Lösung der Säure und Erwärmen der Lösung, als auch durch Versetzen des in Wasser suspendirten Hydrazons mit Phenylhydrazin konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Im ersten Falle schied sich aus der alkoholischen Lösung doch nur das Hydrazon aus, während im zweiten Falle sich das Hydrazon beim Zusatz von Phenylhydrazin im Wasser auflöste; es schien dies allerdings für eine vor sich gehende Reaction zu sprechen,

da das Hydrazon für sich sehr schwer im Wasser löslich war, es konnte jedoch keine krystallinische Verbindung aus der Lösung erhalten werden. Der Grund dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass durch Eintritt des einen Moleküls Phenylhydrazin der saure Charakter der Säure so abgeschwächt wird, dass diese unfähig wird, noch ein weiteres Molekül Phenylhydrazin zu binden.

Benzophenonphosphinsäurediäthylester.

$$C_6H_5.CO.C_6H_4PO(OC_2H_5)_2.$$

Zur Darstellung dieses Esters wurde zu einer abgewogenen Menge des benzophenonphosphinsauren Silbers etwas mehr als die berechnete Menge Jodäthyl hinzugegeben, und das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr ungefähr sechs Stunden im Wasserbade erhitzt. Es findet dabei eine Reaction nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4PO(OAg)_2 + 2C_2H_5J = 2JAg + C_6H_5.CO.C_6H_4PO(OC_2H_5)_2.$$

Von dem ausgeschiedenen Jodsilber wurde abfiltrirt, das letztere mehrere Male mit Aether ausgewaschen, und darauf das Filtrat durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Aether und dem überschüssigen Jodäthyl befreit. Es hinterblieb der Ester hierbei als eine dicke honiggelbe Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruche. Da indessen der Ester zur Darstellung seines Hydrazons sowie seines Oxims, verwendet werden sollte und nur geringe Mengen desselben zur Verfügung standen, so musste, um die Quantität nicht noch mehr zu verringern, auf die Darstellung der reinen Verbindung durch fractionirte Destillation verzichtet werden.

Benzophenonphosphinsäure-diäthyletserhydrazon.

$$C_6H_5-C(=N-NH.C_6H_5)-C_6H_4PO(OC_2H_5)_2.$$

Die alkoholische Lösung des Diäthylesters wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit er-

wärmt. Beim Erkalten trat eine Trübung der Flüssigkeit ein und es setzte sich allmählich eine klebrige, schmierige Masse zu Boden, die aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Hydrazon bestand. Die Hoffnung, dass die Verbindung mit der Zeit, oder durch anhaltendes Reiben mit einem Glasstabe, krystallinisch erstarren würde, erfüllte sich nicht; ebenso musste ein Versuch, das Hydrazon aus einer verdünnten alkoholischen Lösung in Form von Krystallen zu erhalten, als missglückt aufgegeben werden.

Oxim des Benzophenonphosphinsäurediäthylesters.

$$C_6H_5-C(=N-OH)-C_6H_4PO(OC_2H_5)_2.$$

Bessere Resultate, als bei der Darstellung des Hydrazons, wurden bei der des Oxims erzielt, welche Verbindung durch Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin auf den Ester erhalten wurde. Es reagiren die beiden Substanzen folgendermassen mit einander:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4PO(OC_2H_5)_2+NH_2OH=$$
$$C_6H_5.C.NOH.C_6H_4PO(OC_2H_5)_2+H_2O.$$

Zur Herstellung einer Lösung von freiem Hydroxylamin wurde Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Natronlauge genau neutralisirt und darauf vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde mit dem Ester versetzt, und das Reactionsgemisch im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Es schieden sich daraus bald einige Krystallnädelchen ab, und schliesslich erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei. Dieser durch Absaugen und Auswaschen mit Aether von der anhaftenden Mutterlauge befreit und getrocknet, erwies sich bei der Prüfung jedoch noch mit Chlornatrium verunreinigt. Zur Entfernung des letzteren wurde zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in absolutem

Alkohol gelöst. Beim Verdunsten des Alkohols blieb das Oxim als eine rein weisse Krystallmasse zurück.

0,1634 g Substanz lieferten 0,007157 g Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{20}PO_4N$	
N 4,20 %	4,38 %.

Das Oxim stellt weisse nadelförmige Krystalle dar, die leicht in Alkohol, schwer in Wasser und fast unlöslich in Aether sind. Leider waren die zur Verfügung stehenden Mengen so gering, dass weitere Versuche mit dem Körper nicht angestellt werden konnten.

Versuche, zur Darstellung der Di-Diphenylmethanphosphinsäure.

Bei der Gewinnung des Diphenylmethanchlorphosphins hatte sich neben diesem, wie dies schon bei der Darstellung des Chlorphosphins angeführt worden ist, eine im Petroläther unlösliche Verbindung gebildet, welche eine harzige braune Masse darstellte. Da sich in den, in der petrolätherischen Lösung enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen, wie dies durch Beobachtung festgestellt wurde, niemals alles zur Anwendung gelangte Diphenylmethan vorfand, so musste der fehlende Theil in dem obigen harzigen Rückstand enthalten sein, und zwar lag die Vermuthung nahe, dass dieser aus einer Doppelverbindung des Aluminiumchlorids mit einem Chlorphosphin bestand, weil solche Doppelverbindungen schon früher bei der Darstellung anderer Chlorphosphine aufgetreten waren. Aus diesen Rückständen waren durch Zersetzen mit Wasser fast durchweg Diphosphinsäuren, einige Male jedoch auch phosphinige Säuren erhalten worden. Eine Abscheidung der Chlorphosphine aus diesen Doppelverbindungen war bisher nicht gelungen und musste auch in dem vorliegenden Falle als unmöglich betrachtet werden, da in den Lösungsmitteln des Chlorphosphins sich der Rückstand als unlöslich erwies, und von andern Agentien die Phosphine ja sofort

zersetzt werden. Es konnte also nur aus der Natur der Zersetzungsproducte ein Rückschluss auf das in der Doppelverbindung vorhanden gewesene Chlorphosphin gemacht werden.

Zur näheren Untersuchung wurde der Rückstand zunächst mit Wasser übergossen, wobei sich derselbe unter starker Erwärmung und heftiger Salzsäuregasentwickelung schnell zersetzte, zugleich trat bei der Zersetzung ein intensiver Phosphingeruch auf. Das Zersetzungsproduct bildete nach dem Erkalten eine gelbe, nur noch schwach klebrige Masse, die sich im Mörser zu einem leidlich feinen Pulver zerreiben liess. Dieses wurde durch öfteres Auskochen mit salpetersäurehaltigem Wasser von dem beigemengten Aluminiumchlorid befreit und darauf am Rückflusskühler längere Zeit mit Alkohol gekocht. Es ging hierbei jedoch nur ein verschwindend kleiner Theil in Lösung, während die Hauptmenge der Doppelverbindung zurückblieb, die nach dem Trocknen nunmehr ein gelblich graues loses Pulver darstellte. Die abfiltrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten des Alkohols ein gelbes Oel, welches, da es mit Silbernitrat kein Salz gab, sondern diese Lösung reducirte, aus phosphiniger Säure bestehen musste. Die Anwesenheit dieser geringen Mengen von diphenylmethanphosphiniger Säure erklärt sich vielleicht daraus, dass beim Ausschütteln des Diphenylmethanchlorphosphins mit Petroläther Spuren des ersteren in der harzigen Masse zurückblieben, die dann, bei der Zersetzung dieser, in die phosphinige Säure übergingen, und nun bei der Behandlung mit Alkohol von diesem aufgenommen wurden.

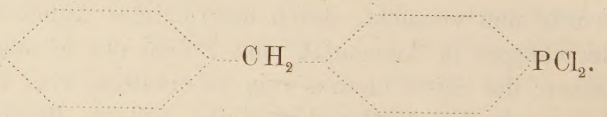
Der obige, in Alkohol unlösliche, Rückstand wurde zur weiteren Prüfung mit Ammoniak versetzt, worin er sich sehr leicht mit gelber Farbe auflöste. Aus dieser Lösung, die hübsch grün fluorescirte, blieb beim Verdunsten des Ammoniaks eine braune schmierige Masse zurück, die sich beim Versetzen mit Wasser in diesem

nicht mehr klar auflöste. Es wurde deshalb nach einigem Erwärmen abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt; es wurde dadurch ein weisser klebriger Niederschlag ausgefällt, der beim Erkalten vollkommen fest wurde und sich leicht pulvern liess; in Alkohol und Aether erwies er sich jedoch als unlöslich, er konnte deshalb nicht aus reiner Säure bestehen. Durch Prüfung war denn auch in ihm Thonerde nachzuweisen, der Niederschlag schien daher nach wie vor jene Doppelverbindung zu enthalten. Es wurde nun versucht, durch mehrmaliges Auflösen des Niederschlages in Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salzsäure, die Säure hieraus rein zu erhalten, aber immer wieder zeigte der Niederschlag seine frühere Beschaffenheit und sein früheres Verhalten; auch durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure änderte sich das Resultat nicht, es musste daher von der Isolirung der in der Verbindung enthaltenen Säure Abstand genommen werden. Von welcher Art und welcher Zusammensetzung die letztere ist, kann daher nicht mit Bestimmtheit gesagt werden; da indessen die neutrale Lösung in Ammoniak mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag giebt und eine Reduction hierbei nicht auftritt, so ist es ausgeschlossen, dass phosphinige Säure vorliegt, und ist es deshalb um so wahrscheinlicher, dass wir es im vorliegenden Falle mit einer Diphosphinsäure zu thun haben.

Constitution des Diphenylmethanchlorphosphins.

Es war von vornherein mit Sicherheit anzunehmen, dass der Chlorphosphinrest in einen der beiden Benzolkerne, und nicht in die Seitenkette des Diphenylmethans, eintreten würde. Dass dies wirklich der Fall war, wurde experimentell durch die Bildung der Benzophenonphosphinsäure bewiesen. Dagegen war ein Beweis der Stellung des Chlorphosphines im Kern, dem aliphatischen Reste gegenüber, nicht zu führen, weil Verbindungen des Diphe-

nylmethans, die sich von diesem durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Kernes gegen andere Elemente ableiten, wie z. B. ein Bromdiphenylmethan, bis jetzt nicht bekannt waren. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der Chlorphosphinrest, wie dies in anderen Verbindungen, z. B. im Aethylbenzolchlorphosphin, der Fall ist, auch hier die Para-Stellung einnehmen wird, und dass demgemäss dem Diphenylmethanchlorphosphin die folgende Constitution zukäme:



Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse, dass er der Arbeit entgegenbrachte und für das stete hülfreiche Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.